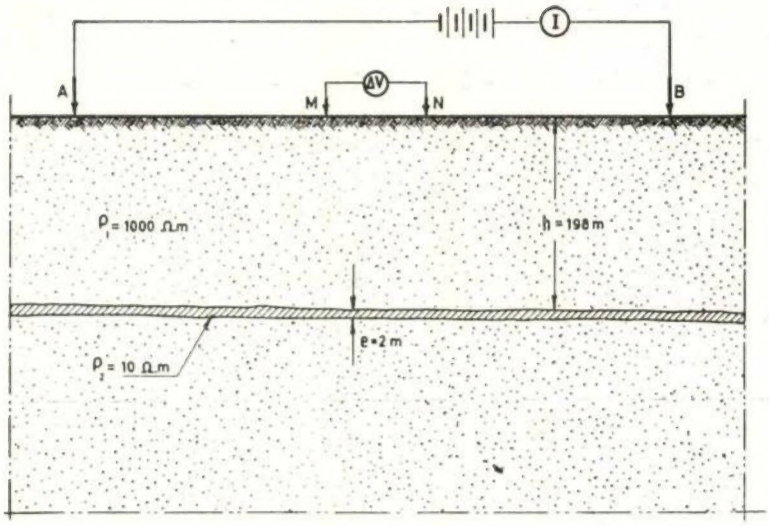


Fig. 17 — Esquema de uma camada geológica de pequena espessura localizada a grande profundidade, no interior de um terreno homogéneo e semi-indefinido

Substituindo teremos,

$$\frac{200}{\rho_a} = \frac{198}{1000} + \frac{2}{10}$$

ou

$$\rho_a = 500\ \Omega.m$$

A camada geológica, correspondente ao exemplo anteriormente apresentado, seria experimentalmente assinalada com uma resistividade eléctrica aparente $\rho_a = 500\ \Omega.m$, condição essa medianamente favorável à sua pesquisa, em face da resistividade da formação circunvizinha, heterogeneidades superficiais do terreno, erros de leitura dos aparelhos de medida, dificuldades de natureza topográfica etc.

No entanto, se no caso anteriormente referido considerarmos a hipótese de permutar a argila com o calcário mantendo a expressão (10) no cálculo de ρ_a, teremos,

$$\frac{200}{\rho_a} = \frac{198}{10} + \frac{2}{1000}$$

ou

$$\rho_a = 10{,}1\ \Omega.m$$

Os valores de ρ_a, obtidos por esta via, mostram imediatamente a impossibilidade técnica de utilizar o método geoeléctrico nesta hipótese de pesquisa. A bancada de calcário seria assinalada por um acréscimo de ρ_a da ordem de 0,1 Ω.m, valor este inferior à precisão dos aparelhos de medida, sem contar com imprecisões de outra natureza. Resta-nos apenas acrescentar que um problema deste tipo não interessa à engenharia civil. Apenas poderá apresentar algum interesse em prospecção mineira.

A prospecção a muito grande profundidade é geralmente conduzida por intermédio de sondagens geoeléctricas, utilizando tanto quanto possível o dispositivo de *Schlumberg* para reduzir a influência das heterogeneidades superficiais do terreno. Tal pesquisa visa quase sempre a obtenção de informações respeitantes às condições geológicas existentes ao nível da obra que se pretende realizar, não apresentando grande interesse técnico uma exacta determinação da sequência estratigráfica do terreno, fora da zona que eventualmente vai ser perturbada pela instalação de novo campo de tensões. Este facto permite tirar partido do método geoeléctrico através de uma simples interpretação dos resultados correspondentes a determinado nível do terreno, procurando averiguar se nessa zona existem quaisquer anomalias que possam vir a perturbar ou mesmo a impedir a execução dos trabalhos. Os valores de ρ calculados para essa zona, a partir dos gráficos $\rho = f(AB/2)$ ou $\rho = f(a)$, conjugados com a informação geológica superficial podem dar-nos uma ampla visão da natureza geotécnica do terreno de fundação que pretendemos utilizar.

Noutros casos a pesquisa em profundidade visa sòmente a determinação da espessura e con-

tinuidade de uma simples camada geológica.

De uma maneira geral, um problema deste tipo é fàcilmente solucionado através da pesquisa geoeléctrica.

Na fig. 18 apresenta-se um conjunto de hipotéticas curvas geoeléctricas correspondentes a terrenos formados por 2, 3, e 4 camadas distintas e diferenciadas no que se refere aos valores da sua resistividade eléctrica. De uma maneira geral, as zonas decrescentes das curvas correspondem a camadas de menor resistividade eléctrica e, por conseguinte, com piores características mecânicas.

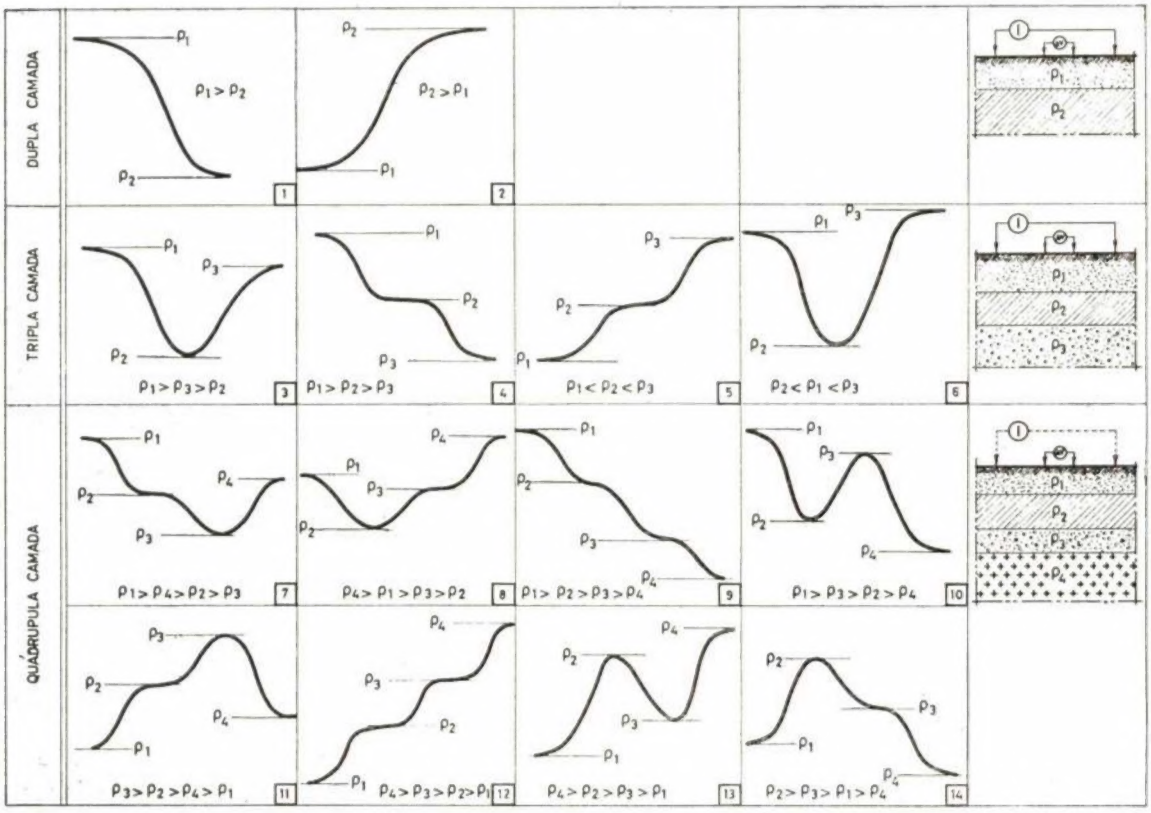


Fig. 18 — Conjunto de curvas geoeléctricas características de terrenos constituídos por 2, 3 e 4 camadas distintas sob o ponto de vista eléctrico

Na fig. 19 apresentam-se alguns resultados experimentais de sondagens efectuadas a média profundidade, as quais fazem parte do estudo geofísico dos terrenos de fundação da galeria de derivação e descarga da barragem de Santa Clara (Rio Mira). Trata-se de uma formação geológica do *Carbónico Médio*, localmente representada por xistos argilosos com intercalações lenticulares de grauvaques. A acentuada tectónica da região encontra-se bem denunciada pela irregularidade verificada no andamento das curvas das sondagens eléctricas.

5.5 — Pesquisa de inertes

Uma das utilizações mais generalizadas em que o método geoeléctrico apresenta maior grau de eficiência técnica consiste na sua aplicação à pesquisa de inertes a utilizar em obras de engenharia civil. Abordaremos apenas o problema da pesquisa das areias, calhaus rolados, solos argilosos para a execução de barragens de terra, terrenos saibrosos para a construção de macadames, etc. O problema da pesquisa da pedra pròpriamente dita poderá ser considerado como uma determinação do estado de alteração das formações rochosas cuja discussão já foi abordada em 5.1.

Neste caso, a pesquisa consiste fundamentalmente na determinação pormenorizada da espessura da camada geológica que constitui o depó-

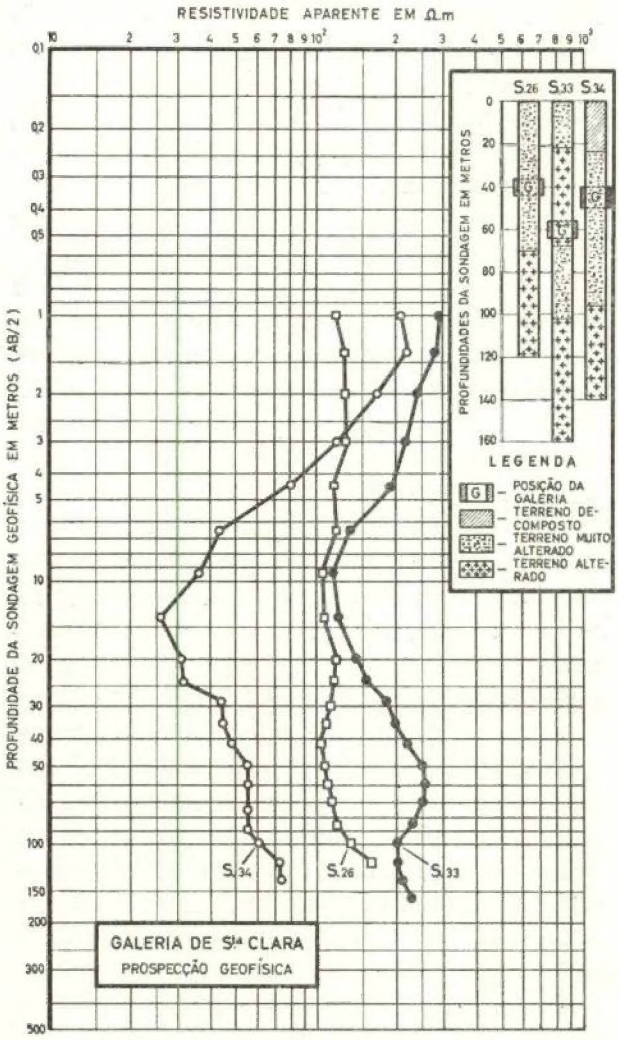


Fig. 19 – Resultados de 3 sondagens geoeléctricas respeitantes à prospecção de terrenos de fundação da galeria da barragem de Santa Clara

sito de inertes. A presença dessa camada é quase sempre evidenciada através do reconhecimento geológico superficial, podendo a deposição desses materiais ser de natureza marinha, fluvial, lacustre, glaciar, eólica, ou proveniente da alteração em massa de formações geológicas *in situ*.

Trata-se normalmente de uma prospecção a pequena profundidade, realizada por intermédio de sondagens e perfis de resistividade a profundidade constante, de modo a permitir o traçado de curvas de nível da superfície da camada subjacente ao depósito a pesquisar e, por conseguinte, o cálculo das prováveis reservas de inertes existentes nessa área. Os valores das resistividades observadas fornecem-nos indicações mais ou menos precisas da natureza geotécnica dos materiais, indicações essas que podem ser completadas através da abertura de um ou outro poço para aferição e confirmação dos resultados geoeléctricos.

A interpretação dos resultados é por vezes, aparentemente, contraditória. A determinação da espessura de um leito arenoso ou constituído por calhaus rolados, tanto pode ser dada por um máximo como por um mínimo de ρ_a relativamente à formação geológica subjacente. Além da hipótese do terreno subjacente ao depósito ser de natureza rochosa ou argilosa, ainda teremos que considerar as implicações provenientes da existência de um nível freático, bastante comum nestas formações, o que poderá inverter o andamento das curvas geoeléctricas e dar a ideia de uma falsa interpretação a pessoas menos versadas na matéria.

No caso da pesquisa de solos argilosos, o problema apresenta-se bastante simplificado. Em face do elevado índice de retenção de humidade das argilas tudo se passa como se este material estivesse sempre situado abaixo do nível freático, sendo então caracterizado por um mínimo de ρ_a relativamente à formação geológica subjacente.

No caso dos saibros já o problema não se apresenta com tamanha simplicidade. Uma formação saibrosa *in situ* proveniente de uma progressiva meteorização da formação geológica subjacente, é caracterizada por valores de ρ_a bastante inferiores aos da rocha mãe. No entanto, para cada caso particular, existe no valor de ρ_a correspondente a um estado de alteração do tipo *saibroso*. Valores muito baixos de ρ_a podem corresponder a um saibro caulinizado, no caso dos granitos, ou a uma argila pròpriamente dita no caso dos xistos. Por outro lado, valores de ρ_a mais elevados poderão corresponder a estados de decomposição do terreno cada vez menos pronunciados, denunciadores de formações detríticas, bolsadas de alteração, ou simples rochas ligeiramente alteradas e sem qualquer interesse para a exploração que se pretende efectuar.

Sob determinadas condições geológicas, tal como acontece com alguns saibros e areias da zona de Lisboa, estes inertes são, por vezes, explorados em determinados andares do *Miocénico* regional. Neste caso a pesquisa geoeléctrica é efectuada sob a forma de uma determinação estratigráfica do terreno, com avaliação da espes-

sura e continuidade da camada geológica que interessa explorar.

Na fig. 20 apresentam-se alguns resultados experimentais de sondagens eléctricas efectuadas sobre uma formação xisto-porfirítica da zona de Ervidel, tendo em vista a prospecção de solos

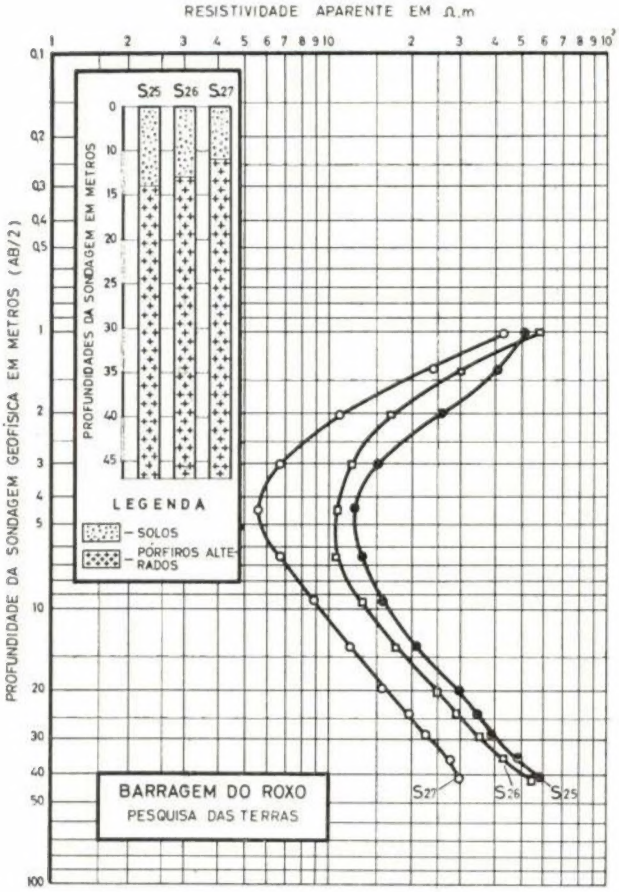


Fig. 20 — Resultados de 3 sondagens geoeléctricas visando a prospecção de solos para a construção do núcleo da terra da barragem da ribeira do Roxo

argilosos para construção do núcleo de terra da barragem do aproveitamento hidroagrícola da Ribeira do Roxo.

5.6 — Prospecção de superfícies de escorregamento

O método eléctrico poderá ser ainda utilizado na prospecção das superfícies de escorregamento de determinadas formações geológicas. Num grande número de casos, o engenheiro civil antes de tomar quaisquer decisões sobre as medidas a adoptar perante um problema deste tipo, isto é, para promover a estabilização de uma encosta onde se verificou um escorregamento de grandes proporções, ou onde se observam periódicos escorregamentos de importância mais limitada, carece de uma informação geológica de pormenor, muitas vezes difícil de obter por simples observação superficial, ou mesmo através de custosos trabalhos de prospecção mecânica.

O escorregamento de um talude ou de uma encosta, corresponde sempre à rotura de um precário estado de equilíbrio, prèviamente existente. A modificação do campo de tensões inicialmente instalado, pode resultar de quaisquer obras realizadas nas proximidades, fenómenos de erosão, variações de peso específico e características mecânicas do terreno, como consequência de eventuais alterações de teor de humidade, subpressões motivadas pela percolação das águas subterrâneas, tremores de terra, vibrações associadas a determinadas características tixotrópicas dos materiais argilosos, etc.

A estabilização de uma encosta é quase sempre um problema difícil de solucionar em face dos inúmeros parâmetros que condicionam o seu estado de equilíbrio, muitos dos quais não são fàcilmente enquadrados nos mais aperfeiçoados métodos de cálculo analítico. São frequentes os casos em que a verificação da estabilidade de determinada encosta, baseada no ensaio laboratorial das terras e conduzida através dos mais aperfeiçoados métodos de cálculo, resulta num autêntico fracasso técnico. Tal situação é muitas vezes motivada pela falta de uma completa e eficiente informação respeitante às condições de natureza geológica, ou mesmo hidrogeológica, existentes na zona em estudo.

O método da resistividade, aplicado sob a forma de sondagens geoeléctricas, pode prestar uma valiosa contribuição para solucionar problemas desta natureza. Em primeiro lugar, em escorregamentos de grandes proporções é quase sempre viável a determinação experimental da forma da superfície de corte, especialmente no caso de se tratar de um solo ou de uma formação rochosa alterada. O terreno que constitui o escorregamento pròpriamente dito, apresentará um valor de ρ_a diferente do do mesmo material *in situ*, uma vez que possua um teor de humidade mais elevado e uma compactação ou uma consolidação mais reduzidas. Deste modo se torna possível obter uma rápida informação sobre a

extensão e profundidade atingida pelo movimento de terras e, por conseguinte, uma forma bastante aproximada da superfície de escorregamento, elementos estes de grande interesse sob o ponto de vista geotécnico.

Por outro lado a realização de sondagens mais profundas pode, sob certas condições, denunciar a presença de camadas de solos mais permeáveis, responsáveis pela instalação de subpressões que, durante a época das chuvas, provoquem pequenos escorregamentos, por vezes inexplicáveis em face de um reduzido declive do terreno. Dos resultados destas sondagens podem ainda surgir elementos informativos, de natureza estratigráfica, que permitam verificar a existência, a inclinação e a profundidade a que ocorrem determinadas camadas argilosas ou rochosas, as quais criam superfícies de discontinuidade muitas vezes responsáveis por todo o fenómeno do deslizamento do terreno.

6 — CUSTO DOS TRABALHOS DE PROSPECÇÃO ELÉCTRICA

Tratando-se de uma técnica extraordinàriamente expedita, o seu custo de aplicação resulta bastante reduzido, relativamente aos tradicionais métodos de prospecção mecânica.

Em primeiro lugar, os equipamentos indispensáveis à realização dos trabalhos de prospecção geoeléctrica custam menos de uma centena de contos de reis e podem ser transportados, a longa distância, no porta-bagagens de um automóvel de tipo médio. Por outro lado o seu reduzido peso, — raramente ultrapassando os 80 kg distribuídos por vários elementos — permite que o pessoal auxiliar realize fàcilmente o seu transporte para locais inacessíveis a qualquer tipo de viatura.

Sem qualquer perda da sua eficiência técnica uma equipa de prospecção geoeléctrica pode ser reduzida a um geofísico coadjuvado por 3 a 4 trabalhadores recrutados na região. No caso de não existir uma carta topográfica do local, traçada a uma escala conveniente, torna-se ainda indispensável o recurso a um topógrafo para relacionar, entre si, as sondagens e os perfis prospectados, e anotar o relevo topográfico do terreno.

O pessoal não especializado anteriormente referido destina-se a efectuar as periódicas transferências do equipamento, realizar a colocação dos cabos de ligação, e a proceder às frequentes cravações dos eléctrodos no terreno tendo em vista as medições da resistividade eléctrica.

As leituras dos aparelhos de medida, bem como o traçado diário das curvas geoeléctricas, realização da respectiva interpretação, etc., constitui a principal atribuição do geofísico, o qual deverá ser ainda inteiramente responsável por toda a condução do trabalho. Deste modo o geofísico ao fim de cada dia de trabalho adquire plena consciência dos resultados obtidos e encontra-se apto a tomar decisões sobre o que mais convirá fazer, no dia seguinte, optando pelo prosseguimento normal dos estudos, pela realização de quaisquer ensaios de confirmação, ou pela introdução de alterações julgadas convenientes para um completo esclarecimento das anomalias eventualmente encontradas.

O relatório definitivo é normalmente elaborado no sossegado ambiente do gabinete, sendo decalcado numa cuidada análise conjunta de todos os resultados geoeléctricos, tendo ainda em atenção os elementos de natureza topográfica, bem como toda a informação geológica que foi possível obter na área em estudo.

O rendimento dos trabalhos de campo é bastante variável com os obstáculos de natureza topográfica existentes na área a prospectar e ainda com a maior ou menor dificuldade verificada na cravação dos eléctrodos à superfície do solo, de modo a fazer passar a corrente eléctrica à terra e estabelecer as convenientes tomadas de potencial, dificuldade essa que aumenta grandemente com a dureza e secagem do terreno superficial.

De qualquer modo, uma equipa com a constituição anteriormente referida, poderá realizar, em 8 horas de trabalho de campo, um número de sondagens geoeléctricas compreendido entre 8 e 15, admitindo que as mesmas são levadas até uma profundidade média da ordem dos 50 metros.

A mesma equipa poderá realizar diàriamente uma extensão de perfil de resistividade a profundidade constante compreendida entre 400 e 1000 metros, com medições espaçadas de 2 a 5 metros.

BIBLIOGRAFIA

«Mecanique des sols appliquée aux travaux publics et au bâtiment», K. Terzaghi, K. B. Peck, etc.

«The mechanics of engineering soils», P. Leonard Capper, W. Fisher Cassie.

«Geophysical exploration», C. A. Heiland.

«Exploration geophysics». J. J. Jakosky.

«Subsurface geologic methods» (A Simposium) Compiled and edited by L. W. LeRoy.

«Elements of engineering geology», Ries Watson.

NOTICIÁRIO

9.º Congresso Internacional das Grandes Barragens

O *9.º Congresso Internacional das Grandes Barragens* terá lugar em Istambul de *4 a 8 de Setembro de 1967.*

Os temas a tratar naquele Congresso são os seguintes:

Question N.º 32

"Sécurité des barrages du point de vue de la fondation et stabilité des versants de la retenue".

Question n.º 33:

"Dispositions temporaires et permanents pour contrôler les apports et le niveau de la retenue des barrages".

Question N.º 34:

"Comportement et détériorations des barrages".

Question N.º 35:

"Barrages dans des zones soumises aux tremblements de terre, ou dans des situations exceptionnelles".

Qualquer esclarecimento relativo à apresentação de trabalhos a este Congresso deve ser dirigido à Comissão Nacional Portuguesa das Grandes Barragens — Rua de S. Mamede (ao Caldas) n.º 23, Lisboa.

Investigações Experimentais sobre os Novos Melhoramentos trazidos pelas Resinas Sintéticas às Técnicas do Betão, Betão Armado e Alvenaria

Organizado pela RILEM, vai realizar-se de *4 a 6 de Setembro de 1967*, em Paris, um colóquio internacional sobre o assunto acima referido no qual serão tratados os seguintes temas:

Tema I — Betões e argamassas.
Tema II — Estruturas, ligações e armaduras.
Tema III — Importância das resinas na protecção e reparação das estruturas.

Estão previstas 6 sessões de trabalho seguidas de visitas técnicas.

As línguas oficiais serão o francês e o inglês, havendo tradução simultânea.

As comunicações deverão tratar exclusivamente de temas ligados ao colóquio e o texto (4000 palavras no máximo) deverá ser enviado em 3 exemplares ao Secretariado, até 31 de Dezembro de 1966.

O título da comunicação acompanhado dum resumo de 20 a 30 linhas deve ser enviado até 30 de Setembro de 1966.

As inscrições provisórias devem ser enviadas ao Secretariado até 30 de Setembro de 1966.

As inscrições são de 150 F para os membros da RILEM e 250 F para os não membros.

Qualquer pedido deverá ser dirigido a

Direction General de la Recherche — Colloque RILEM International, 1967 — 12, rue Brancion, 75, Paris XVe — FRANÇA.

VII Congresso Mundial do Petróleo

O *Sétimo Congresso Mundial do Petróleo*, a realizar na Cidade do México, de *2 a 8 de Abril de 1967*, terá como principal finalidade o intercâmbio internacional das mais recentes informações sobre a ciência e tecnologia que a indústria petrolífera desenvolveu para seu próprio uso e para o progresso da ciência e da indústria.

Em relação aos programas dos Congressos anteriores haverá um menor número de actividades que possam colidir com a finalidade principal a atingir.

O programa compreende três partes:

A primeira consistirá em diversas séries de comunicações, sendo cada série relativa a um mesmo tema científico básico considerado sob diversos aspectos. Haverá 42 temas, sendo cada um tratado por 4 a 6 participantes.

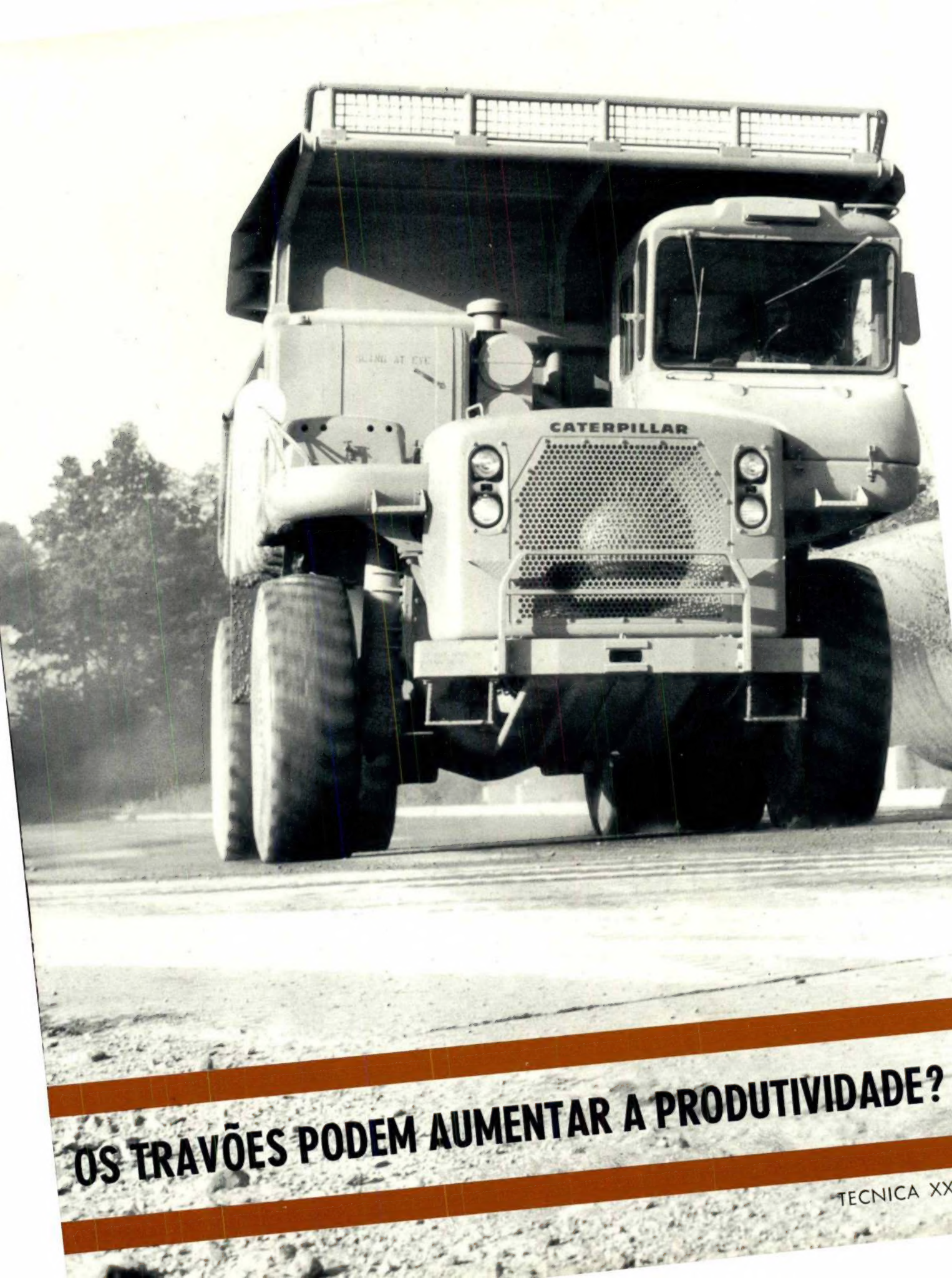
Cada participante preparará um trabalho para publicação e que será resumido no início das sessões; segue-se uma discussão entre os autores e especialistas convidados que termina por um debate geral.

Haverá tradução simultânea nas duas línguas oficiais do Gongresso (Inglês e Francês) e, ainda, em Espanhol. Poderão ser agregadas outras línguas de acordo com as possibilidades existentes.

A segunda parte do programa é constituída por 15 conferências preparadas e feitas por especialistas nos vários domínios da tecnologia petrolífera.

A terceira parte principal consta da apresentação de comunicações científicas individuais versando temas especializados.

Estas comunicações não serão publicadas antes do dia da sua apresentação. Estes trabalhos, possìvelmente sessenta em número, não foram ainda solicitados. Para que representem os mais recentes progressos susceptíveis de serem fornecidos pela indústria petrolífera, só serão pedidos 3 ou 4 meses antes do Congresso.


CATERPILLAR
OS TRAVÕES PODEM AUMENTAR A PRODUTIVIDADE?
TECNICA XX

SIM-NO 769 OS TRAVÕES NÃO PERDEM A EFICÁCIA, PERMITINDO AO OPERADOR CONDUZIR COM RAPIDEZ E SEGURANÇA

Os travões CAT, inspiram confiança ao operador do camião 769 por não perderem a eficácia. Capaz de uma força contínua de travagem de 560 HP, ou de um esforço intermitente de potência muito mais elevada, o 769 transita pelas estradas de transporte a grande velocidade. Por exemplo, um 769 completamente carregado pode descer uma rampa com a inclinação de 8 %, durante 1,6 km a uma velocidade de 66 km/h, sem necessidade de retardadores auxiliares. Com o 769, os operadores podem conseguir maior produtividade por atingirem maior velocidade nas descidas. Além disto estes travões multi-disco de grande eficácia não necessitam de ajustes... quer dizer: a vida dos travões mede-se em milhares de horas.

CONSIDERE-SE AGORA A SUSPENSÃO:

O operador viaja confortàvelmente e o camião sofre menos desgaste com o sistema de suspensão óleo-pneumática Caterpillar que substitui as molas convencionais, de folha e helicoidais.

...A DESCARGA RÁPIDA:

O 769 descarrega em 12 segundos. Uma só alavanca comanda toda a manobra de descarga. Também é fàcilmente carregável — o 769 proporciona aos operadores das pás carregadoras um grande espaço para descarga dos baldes.

...E A SEGURANÇA:

O 769 é construído segundo o padrão de qualidade comum a todo o material Caterpillar. Programas de ensaio sistemáticos e rigorosos contribuíram uma vez mais para o fabrico de uma máquina 100 % eficaz.

Motor Diesel potente, económico e de confiança... transmissão servo-comandada Cat que ajusta automàticamente a potência às condições da estrada, com 9 velocidades em 3 grupos... velocidades para a frente até 66 km/h. Estas são algumas das razões da maior produtividade do 769, que resultam em mais baixo custo por tonelada.

OS RESULTADOS CONSAGRAM O 769...

Dos E. U. A. — A Dolcito Quarry Company substituiu duas unidades de 16 toneladas por um 769 — Aumento de produtividade, diminuição de despesas.

Da Suiça — A Jura Cementfabriken Co. utiliza um 769 para transporte de calcário detonado e xisto escarificado. Velocidades mais rápidas nas descidas, maior produção. Um dos dirigentes da empresa comenta: «Há muito que aguardávamos um camião com as características do 769».

Dos E. U. A. — Os operadores da Latrobe Construction Co. elogiam a suspensão do 769: «Realmente atenua os solavancos», «Conduz-se como um automóvel», «Guia-se fàcilmente... manobra-se bem».

Do Canadá — Transportando calcário, numa exploração mineira, o camião CAT 769 excede em 19 % a produção duma unidade de 36 toneladas. Ciclos mais rápidos com mais viagens por hora conferem superioridade ao 769.

Dos E. U. A. — Jack Gillen, vice-presidente da Gillen Coal Mining Inc. declara: «Num circuito de transporte de 550 m, os nossos seis 769, carregados por duas escavadoras de 3 m³, suportaram uma sobrecarga média de 19 m³ por dia, trabalhando em dois turnos de 7 horas.

A suspensão óleo-pneumática dos 769 e a sua elevada velocidade de operação, proporcionam um aumento de produtividade de 29,5 % em relação aos antigos camiões de 25 toneladas que a Gillen possuía».

Características sumárias do 769:

Carga útil	32 toneladas
Capacidade rasa	17,8 m³
Capacidade amontoada (declive 2:1)	22,2 m³
Potência do motor (ao volante)	400 HP
Transmissão	Servo-comandada com divisor de binário
Velocidades: 9 para a frente — 3 para trás, até	66,8 km/h
Pneus	18.0-25 (4 pneus traseiros)
Distância entre eixos	3607 mm
Peso (aproximado)	25 370 kg

A S.T.E.T. dispõe de vasta existência de peças sobressalentes, oficinas especializadas e grande experiência, para garantia do seu investimento. Peça informações acerca do produtivo e económico camião 769.

CATERPILLAR

Caterpillar e Cat são marcas registadas de Caterpillar Tractor Co.

S.T.E.T.

SOCIEDADE TÉCNICA DE EQUIPAMENTOS E TRACTORES, S. A. R. L.

PRIOR VELHO – SACAVÉM

Telef. 251 0001-2-3-3-4 **Teleg. "STETRA"**

X5209 P-0166-201
TECNICA XXIV

Impresso em Portugal

VIDA ESCOLAR E ASSOCIATIVA

C. D. U. 542.61 : 596.3

ALGUNS ASPECTOS DA EXTRACÇÃO POR SOLVENTES DE CATIÕES METÁLICOS. APLICAÇÕES ANALÍTICAS

por A. ROMÃO DIAS
Assistente do I. S. T.
Bolseiro da C. E. E. N. (I. A. C.)

(Conclusão)

5.5.1. — **O ião metálico**

O carácter geral do ião metálico M do sistema é muito importante pois afecta os valores de β_{nab} p_{nab} e β'_{rhx}.

Provàvelmente o factor de maior peso é a constante de formação da espécie extractada β_{nab}.

Uma maneira de fazermos variar o valor de β_{nab}, para um dado metal e um dado ligando, consiste em modificar o estado de oxidação daquele metal. Assim, por exemplo, Pt (IV), Sn (IV) e Ta (III) não são extraídos por soluções de ditizona e por isso não interferem na extracção de outros metais com este reagente. Se no entanto os reduzirmos a Pt (II), Sn (II) e Ta (I) estes iões podem ser removidos selectivamente pelo mesmo reagente.

Para alguns metais fàcilmente hidrolisáveis um fenómeno extraordinàriamente importante é a formação de espécies hidroxo e neste caso as variáveis de maior peso no valor cociente da extracção são β'_{rhx} e [H].

Outro aspecto importante é o da concentração do metal; como o tratamento teórico indica, e já tínhamos, aliás, assinalado, o cociente de extracção é independente da concentração do soluto enquanto o agente quelante estiver em apreciável excesso e enquanto as espécies dominantes na fase orgânica e na fase aquosa tiverem o mesmo número de átomos do metal. Este não é, porém, o caso geral, podendo dar-se por exemplo a polimerização das espécies hidroxo na fase aquosa, ou a dimerização das espécies existentes na fase orgânica. Um exemplo típico é o do ítrio que não só sofre polimerização hidrolítica, mas que mesmo depois de extraído por oxima em clorofórmio origina espécies polimerizadas.

Neste caso as expressões (5-1) e (5-9) convertem-se em

$$q = \frac{m\,[M_m\,R_{mn}\,(HR)_a\,B_b]_o}{p\,[M_p\,R_r\,(OH)_h\,X_x]} \qquad (5\text{-}11)$$

e

$$q = \frac{m\,\beta_{mnab}\,p_{mnab}\,[HR]_o^{mn-r+a}\,[B]_o^b}{pK_r^{mn-r}\,p_r^{mn-r+a}\,p_b^b\,\beta'_{prhx}\,K_w^h\,[M]^{m-p}\,[H]^{mn-r-h}\,[X]^x} \qquad (5\text{-}12)$$

Dados sobre estes equilíbrios de polimerização podem encontrar-se nos trabalhos de SILLEN [103].

Estudos sobre a extracção de vários metais por um dado agente quelante foram publicados por STARY [103], DYRSSEN [27], POSKANZER e FOREMAN [88].

5.5.2. — **A acidez no meio**

Para vermos claramente a influência do pH na extracção, consideremos primeiro o caso simples e relativamente frequente em que se não utiliza nenhum agente formador de adutos nem quaisquer sequestrantes. Admite-se que a espécie extraída é MR_n e que a concentração das espécies hidroxo é desprezável. Neste caso o cociente de extracção é representado simplesmente por

$$q = \frac{\beta_n\,p_n\,[HR]_o^n}{K_r^n\,p_r^n\,\beta'_n\,[H]} = k\,\frac{[HR]_o^n}{[H]^n} \qquad (5\text{-}13)$$

em que k é uma constante para um dado sistema a uma dada temperatura e a uma dada força iónica. A esta constante chama-se por vezes *constante de extracção* pois representa, nestas condições, a constante de equilíbrio da seguinte reacção da extracção

$$M^{n+} + n\,HR_o \rightleftarrows M\,R_{no} + n\,H^+ \qquad (5\text{-}14)$$

$$k = \frac{[M\,R_n]_o\,[H]^n}{[M]\,[HR]_o^n} = q\,\frac{[H]^n}{[HR]_o^n} \qquad (5\text{-}15)$$

Vemos assim que, nestas condições, para uma dada concentração do agente quelante na fase orgânica o cociente de extracção depende apenas da concentração hidrogeniónica do meio

$$q = k' [H]^{-n} \qquad (5\text{-}16)$$

Para as aplicações analíticas é no entanto mais útil obter a dependência da percentagem de extracção do pH.

Como definimos em (2-7)

$$E = \frac{100\ q}{q + 1} \quad (2\text{-}7) \qquad \text{para } v_o = v$$

Portanto:

$$q = \frac{E}{100 - E} = k' [H]^{-n} \qquad (5\text{-}17)$$

ou

$$\log E - \log (100 - E) = \log k' + n\ pH \qquad (5\text{-}18)$$

A equação (5-18) representa uma família de curvas sigmóides simétricas cuja posição no eixo do pH depende apenas do valor de k' e a inclinação depende do estado de oxidação do metal n (Fig. 3). Isto só se verifica se forem válidas as hipóteses feitas.

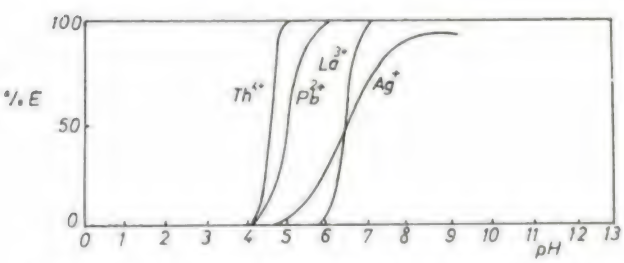


Fig. 3 — Efeito do pH na extracção dos iões Ag^+, Pq^{++}, La^{3+} e Th^{4+} por 8-hidroxiquinolina 0,10 M em clorofórmio

Um conceito que é muito útil neste estudo é o de $pH_{1/2}$ introduzido por IRVING e WILLIAMS [48] e que representa o valor de pH para o qual a percentagm de extracção é % E = 50.

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{n} \log k' \qquad (5\text{-}19)$$

A diferença dos valores de $pH_{1/2}$ de vários iões num sistema específico é uma medida da separabilidade desses iões.

Da equação (5 — 16) verifica-se que o aumento de uma unidade de pH corresponde a um aumento de 10 vezes no valor de q se o metal for univalente, de 100, 1000, 10 000 vezes para iões di, tri, e tetravalentes respectivamente. Por este motivo é evidente que as curvas de extracção (E em função de pH) são de grande importância analítica.

Quando a concentração das espécies hidroxo não é desprezável, é ainda possível calcular o cociente de extracção em função do pH para uma dada concentração de HR se conhecermos as constantes de estabilidade (e eventualmente de partição) dos hidroxo-complexos.

5.5.3. — O agente quelante

Recorrendo novamente à expressão (5-9) vemos que o agente quelante influencia o valor do cociente de extracção através das variáveis β_{nab}, β'_{rxh}, $[HR]_o$, $p_r K_r$, p_{nab}.

1. β_{nab}, β'_{rhx}

É evidente que o cociente de extracção será tanto maior quanto maior for β_{nab} e menor β'_{rhx}. A influência de natureza do agente quelante nas constantes de estabilidade dos complexos já foi referida em 5.2.3.

2. $[HR]_o$

A influência da concentração de equilíbrio do quelante na fase orgânica é elevada: quanto maior for $[HR]_o$ maior será, para um dado valor de pH, a concentração livre de R na fase aquosa e portanto maior será o cociente de extracção. Nos sistemas em que há o perigo de formação de espécies hidroxo e em que portanto temos de trabalhar com valores relativamente baixos de pH, consegue-se manter a mesma concentração de R livre se trabalharmos com concentrações elevadas de HR.

Nos casos em que o complexo neutro é ainda solvatado por moléculas do agente quelante HR, a concentração deste pode ter uma influência enorme, não prevista a priori, no valor do cociente de extracção. Examinaremos este caso ao estudarmos o efeito sinérgico.

O limite superior para a concentração do agente quelante na fase orgânica é fixado pela solubilidade desse reagente no diluente orgânico

empregado (e, eventualmente, pela interferência de elevados valores de [HR] num método espectrofotométrico que utilizemos para a posterior determinação de concentração do soluto extraído).

3. p_r, K_r

Os valores de K_r e p_r controlam a concentração livre de R na fase aquosa. Quanto maior for o termo $K_r \cdot p_r$ menor será o valor de pH $^1/_2$ e portanto maior será o de q para um mesmo valor de pH.

4. p_{nab}

O coeficiente de partição do quelato metálico p_{nab} é aproximadamente igual ao cociente das solubilidades do quelato no solvente orgânico e na água. É pois de esperar que quelatos metálicos solúveis na água (por exemplo todos os quelatos que contenham grupos hidrófilos como o oxalato, o tartarato, o citrato, complexonatos, etc.) e pràticamente insolúveis na fase orgânica não sejam extraídos. Os quelatos solúveis em ambas as fases serão parcialmente extraídos. Tornam-se pois necessários dados de solubilidade para a escolha do quelante mais indicado para cada caso. Pode também fazer-se a extracção selectiva dum metal com um dado agente quelante mesmo na presença de outros metais que dêem complexos extractáveis com esse agente quelante. Torna-se necessário para tal conhecermos as constantes de extracção (definidas em 5.5.2) para os vários sistemas e a partir delas podemos estabelecer as melhores condições para a separação dos metais. Supondo também que só a espécie MR_n é extraída, que não há agentes sequestrantes e que não se formam hidroxo-complexos o factor de separação F é dado por

$$F = \frac{q'}{q''} = \frac{k' \, [HR]_o^{(n'-n'')}}{k'' \, [H]^{(n'-n'')}} \qquad (5\text{-}20)$$

Desde que k' seja bastante mais elevado do que k'' é possível a separação. Quase todos os processos de separação se baseiam na variação de pH. Em alguns casos (especialmente quando se formam complexos aditivos com o quelante orgânico), pode conseguir-se uma boa separação variando $[HR]_o$ a pH constante. Um exemplo conhecido é a separação do Ni e do Co a pH constante com oxima em clorofórmio nas concentracções O,O1M e O,1M respectivamente.

No caso simples de ambos os metais terem a mesma carga o factor de separação reduz-se a

$$F = \frac{q'}{q''} = \frac{k'}{k''} \qquad (5\text{-}21)$$

Fàcilmente se verifica que para haver uma separação quantitativa dos 2 metais tem de ser $k'/k'' > 10^4$, se os metais estiverem na mesma concentração.

5.5.4. — Agente sequestrante

O agente sequestrante influencia o cociente de extracção do metal através das variáveis β'_{rhx} e [X].

Embora por vezes o anião do sal usado para manter a força iónica constante possa actuar como agente sequestrante do metal que pretendemos extrair, os agentes sequestrantes utilizam-se, em geral, deliberadamente para conseguir uma separação selectiva entre esse metal e outro também presente na mesma solução aquosa e que forme complexos extractáveis com o mesmo agente quelante.

Os agentes sequestrantes mais empregados são o cianeto, o tartarato, o oxalato, o citrato, o fluoreto e algumas complexonas em particular o EDTA que tem tido um uso muito generalizado.

No caso simples em que só é extractada a espécie MRn verifica-se que o cociente de distribuição do metal em presença do agente sequestrante HmX, que forma complexos não extractáveis MXx, é diminuído de acordo com a equação

$$q_x = \frac{[MR_n]_o}{[M] + [MX] + [MX_2] + \ldots} = \frac{\beta_n \, [HR]_o^n}{[H]^n \, (1 + \beta'_1 \, [X] + \beta'_2 \, [X]^2 + \ldots)} \qquad (5\text{-}22)$$

Podemos pois calcular a distribuição dum metal particular se conhecermos β_n, $[HR]_o$ e β'_i; [1].

[1] — Valores das constantes de estabilidade de vários metais com vários agentes sequestrantes podem encontrar-se numa publicação especial de Chemical Society [9], e nos trabalhos de Cheng [14] e Hoyle, Sanderson e Weit [47]. Stary [109] apresenta um bom resumo dos valores mais importantes.

A concentração [X] pode ser calculada conhecendo [HmX] e pH.

Para os agentes sequestrantes mais utilizados foram já estabelecidas curvas representando log $[x^{m-}]$ em função de pH (Fig. 3).

Vejamos a título de exemplo o cálculo da distribuição do Cu (II) entre oxima 0,010 M ($\log \beta_n = 1{,}77$) em clorofórmio usando $H_4Y \equiv$ EDTA, [EDTA] = 0,010 M ($\log \beta'_4 = 18{,}9$) a pH = 4,0 (como podemos ver na fig. 4 para pH = 4,0 $\rightarrow [y^{4-}] = 10^{-10{,}3}$) sendo portanto

$$q = \frac{10^{1{,}77}\ (0{,}01)^2}{(10^{-4})^2\ (1 + 10^{18{,}9} \times 10^{-10{,}3})} = 0.003$$

Na ausência de EDTA o cobre é pràticamente todo extraído.

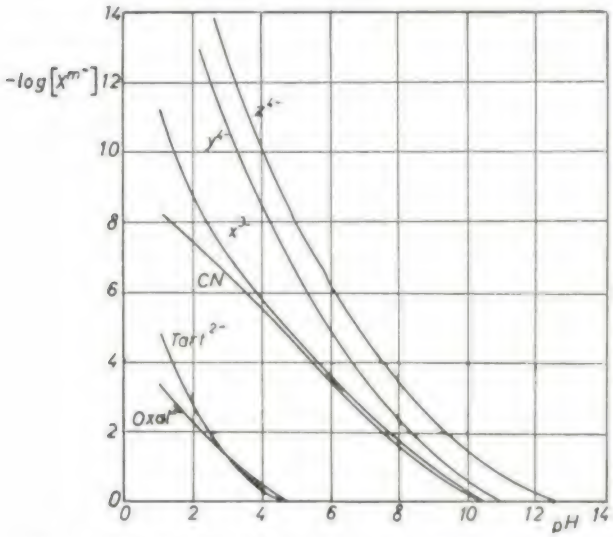


Fig. 4 — Efeito do pH na concentração de equilíbrio do ião X^{m-} ($oxal^{2-}$: anião oxalato, $Tart^{2-}$: anião tartarato: CN^-: anião cianeto, X^{3-}: anião nitrilotriacetato, Y^{4-}, anião etilenodiaminotetracetato, Z^{-4}: anião 1,2 — diaminociclohexanotetracetato).

Este método permite-nos também calcular o aumento de selectividade na separação de 2 metais. Neste caso o factor de separação é dado por

$$F_x = \frac{q'_x}{q''_x} = \frac{q'\ (1 + \beta''_x\ [x]^x)}{q''\ (1 + \beta'_x\ [x]^x)} \qquad (5\text{-}23)$$

quanto maior for o valor de $q''(1 + \beta'_x\ [x]^x)$ relativamente a $q'\ (1 + \beta''_x\ [x]^x)$ mais selectiva será a separação. De acordo com os valores de β'_x e β''_x podemos escolher o sequestrante mais indicado para cada caso.

O belírio, por exemplo, não pode ser separado do cobre por extracção com acetilacetona na ausência de sequestrante pois F = 14 apenas. Na presença de EDTA 0,01 M a pH = 6,0 o factor de separação é

$$F_x = 14 \times \frac{1 + 10^{18{,}9} \times 10^{-8{,}6}}{1 + 10^{7{,}1} \times 10^{-8{,}6}} = 2{,}7 \times 10^{11}$$

A separação é pois selectiva.

Deve no entanto ter-se em conta que a presença de sequestrantes pode diminuir a velocidade de extracção. Consideraremos este aspecto ao estudar os efeitos cinéticos.

Embora de longa data se usem agentes sequestrantes na extracção por solventes só ùltimamente se têm feito estudos sistemáticos da sua influência. SCHWEITZER e COE [101], por exemplo, estudaram a influência de 12 agentes sequestrantes na extracção do índio pela 8 — hidroxiquinolina em clorofórmio obtendo excelentes correlações com β'_{rhx}.

Outros trabalhos importantes foram também efectuados por STARY [107], PANOVA, BREZHNEVA e LEVIN [83] e por SCHWEITZER e MOTTERN [100].

5.5.5. — Agente formador de adutos

Influencia o cociente de extracção através de β_{nab}, p_{nab}, p_b e $[B]_o$.

Os agentes formadores de adutos já estudados são, na maior parte, compostos orgânicos preferencialmente solúveis na fase orgânica, que contém átomos de oxigénio ou de azoto que podem actuar como doadores de pares electrónicos. Os mais comuns são os trialquilfosfatos, trialquilfosfonatos, trialquilfosfinatos, trialquilfosfina óxidos, aminas e alcoóis.

Muitas vezes a formação de adutos dá origem a um extraordinário aumento do valor do cociente de extracção. A este fenómeno dá-se o nome de efeito sinérgico e, embora ainda não haja nenhuma teoria que o justifique (como veremos ao estudar mais em particular este efeito) tem sido frequentemente explicado por uma diminuição de carácter hidrófilo do complexo a extrair devido à substituição de moléculas de água coordenadas pelo agente formador do aduto.

5.5.6. - Solvente orgânico

O solvente afecta o cociente de extracção através dos valores das variáveis p_{nab}, p_r e p_b.

Estes valores são largamente dependentes de

um certo número de factores importantes, tais como as dimensões das moléculas dos quelatos, polaridade, polacizabilidade e constante dieléctrica do solvente.

Seria de prever, com base em (5-9), que a natureza do solvente não teria muita influência no cociente de extracção pois as variações de p_{nab} e p_r (que se dão em geral no mesmo sentido), anulam-se parcialmente. No entanto, como o provaram ALIMARIN e ZOLOTOV [4], isto só é válido para os quelatos saturados sob o ponto de vista da coordenação máxima (em geral quelatos de Ce (III), Ca, Fe (III) TI (III , W (VI) e Co (III). No caso dos quelatos que não estão coordenativamente saturados e em que portanto há posições de coordenação ocupadas por água (em geral quelatos de Np (V), Co (II), Tl (I), U (VI), Be, Cu (II), etc.) a extractibilidade é muito pequena nos chamados solventes inertes como por exemplo o benzeno, hidrocarbonetos em geral e seus derivados halogenados, mas muito grande nos solventes polares que contém átomos de oxigénio que se podem ligar ao metal, em particular os alcoóis, pois nestas condições estes solutos podem substituir a água nas posições de coordenação do ião metálico. É pois uma situação análoga à dos agentes formadores de adutos discutida na alínea anterior. Deve dizer-se que as moléculas do próprio agente quelante, quando este está presente em grande excesso, poderão ter também o mesmo efeito. Este comportamento sugere a possibilidade de separação selectiva de dois metais, no caso de um deles formar um complexo coordenativamente saturado e o outro um quelato não saturado, utilizando um solvente inerte, a um dado pH. Os autores indicados utilizaram esta técnica para a separação do Ce (III) do Np (V) com TTA. Ambos os quelatos são extraídos com isobutanol, mas o benzeno só extrai o Ce.

Em alguns casos é útil utilizar misturas binárias de solventes. Neste caso podem fazer-se 3 combinações possíveis:

1) Ambos os solventes são inertes. As alterações no valor do cociente de extracção provêm apenas de variações nos coeficientes de partição.

2) Um dos solventes é activo e participa no complexo. É pois um caso igual ao considerado para os adutos e pode, em geral, aplicar-se um tratamento análogo.

3) Ambos os solventes participam no complexo. Este caso poder-se-á provàvelmente tratar aplicando a equação (5-9), considerando um dos solventes em excesso e o outro em quantidades crescentes e vice-versa.

Dados sobre as propriedades e purificação de vários solventes encontram-se nas obras de RIDDICK e TOOPS [90], SCHEFLAN e JACOBS [98] e VON METZCH [75].

5.5.7. Temperatura

As alterações na temperatura afectam todas as variáveis que figuram na expressão do cociente de extracção (5-9). Esta variável poderá ainda eventualmente favorecer a ocorrência de reacções secundárias o que torna as previsões sobre o seu efeito um pouco difíceis.

No entanto, em quase todos os casos estudados o cociente de extracção para um dado pH diminui com o aumento da temperatura [21,41].

Uma boa revisão de literatura referente a este assunto encontra-se no livro de FOMIN [31], pág. 115.

5.5.8. Efeitos cinéticos

Em todo o tratamento feito até aqui e em todas as conclusões tiradas suposemos que a fase aquosa e a fase orgânica estão em equilíbrio.

Embora, em geral, se pretenda ter o sistema em equilíbrio, o facto de este não ter sido atingido simultâneamente para todas as espécies pode ser usado para uma separação selectiva.

A velocidade com que se atinge o equilíbrio depende de 2 factores:

1. Velocidade de transferência.
2. Velocidade de formação dos complexos.

A velocidade de extracção depende dos 2 factores embora nos casos em que há uma boa agitação das duas fases o passo determinante seja, em geral, o da formação dos complexos.

5.5.8.1. *Velocidade de transferência*

Segundo o esquema postulado as moléculas do quelante têm de atravessar 1) o corpo da

fase orgânica 2) o filme que separa as duas fases 3) o corpo da fase aquosa. Depois as moléculas do soluto formadas têm de percorrer exactamente o caminho inverso.

A velocidade de difusão através da interfase depende da forma e dimensões das partículas que a têm de atravessar, da viscosidade do solvente e da espessura de interfase. Esta espessura depende da velocidade relativa dos 2 líquidos diminuindo com a agitação mas esta não deve ser tão violenta que todo o corpo líquido se desloque em bloco. Por outro lado a agitação demasiado violenta produz uma emulsão em que a velocidade de transferência é nula.

Na grande maioria dos casos o equilíbrio é atingido num máximo de 1 hora de agitação.

5.5 8.2 *Velocidade de formação do complexo*

De acordo com a equação cinética geral para a formação dum quelato metálico a velocidade V com que se atinge o equilíbrio de extracção é dada por

$$V = \text{const. } [M]\ [R]^n = \text{const. } [M] \left(\frac{K_r\ [HR]_o}{[H] p_r} \right)^n \qquad (5\text{-}24)$$

n — carga do ião metálico.

Verificou-se que esta equação não é estritamente válida mas é útil para uma discussão qualitativa dos vários factores que afectam a velocidade. Em geral a formação de quelatos metálicos é bastante rápida mas há algumas excepções que estão por vezes relacionadas com a dissociação ou a formação de complexos inertes por exemplo o Ni (II) e o Co (III) que são fortemente hidratados reagem lentamente com os quelantes orgânicos e o Cr (III) só a quente forma complexos com algumas β — dicetonas e com a 8 — hidroxiquinolina.

A existência de sequestrantes (em geral complexonas) na solução aquosa, que formam complexos não extractáveis muito estáveis com o metal também diminui a velocidade de extracção (pois diminui temporàriamente a concentração do metal). Por exemplo, a presença de EDTA reduz a velocidade de extracção do cobre pelo dietiltiocarbamato e a do cobre e do ferro pela oxina.

A velocidade depende ainda do pH, diminuindo com a diminuição de pH, e da concentração do quelante na fase orgânica como RUBIN e HICKER [93] verificaram para o sistema Pu (IV) — TTA, o primeiro estudado sob este ponto de vista.

O solvente também influi na velocidade de extracção, tendo IRVING e WILLIAMS notado na extracção do ditizonato de zinco em vários solventes que essa velocidade dependia do coeficiente de partição da ditizona, p_r, nos vários solventes, diminuindo quando este aumentava.

Como exemplo do aproveitamento analítico do facto de não se ter atingido o equilíbrio para algumas das espécies pode citar-se a separação do Fe (III) do Ba com uma solução muito diluída de TTA em benzeno após 2 horas de agitação. Este tempo é insuficiente para extrair o quelato de bário.

Entre outros factores de importância devem ainda citar-se a força iónica [50] e o próprio estado de oxidação do metal. Assim HELLEWEGS e SCHWEITZER conseguiram aumentar a velocidade de extracção do crómio com a acetilacetona em clorofórmio fazendo passar a solução do metal — Cr (III) — pelo redutor de Jones [42].

6. SINERGISMO

6.1 Introdução

Suponhamos dois agentes complexantes diferentes A e B que podem extrair o catião M de uma solução aquosa com a mesma composição sendo q_A o cociente de extracção no solvente A e q_B no solvente B.

Se os dois solventes se comportarem idealmente deve esperar-se uma variação linear do valor de q com a fracção molar (Fig. 5-1); numa mistura com 50 % de A e 50 % de B, por exemplo, será $q = \frac{q_A + q_B}{2}$. Se os dois solventes não obedecerem à lei de RAOULT em toda a gama de concentrações, são de esperar desvios positivos ou negativos dependendo das características dos solventes orgânicos. Em muitos sistemas observa-se um comportamento do tipo do apresentado na fig. 5, curva IV. Ao fenómeno que essa curva traduz foi dado o nome de *sinergismo na extracção por solventes.*

O efeito sinérgico (na extracção por solventes) pode pois definir-se como o resultado da acção cooperativa dos dois solventes, de tal forma que o efeito total é maior do que a soma dos dois efeitos parciais tomados isoladamente [11].

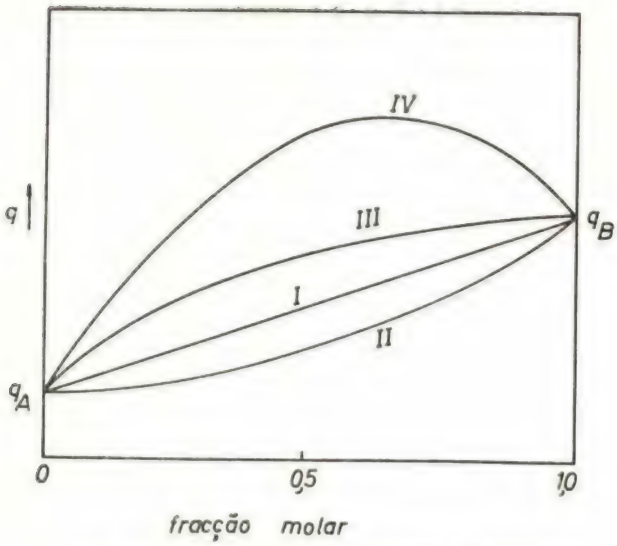


Fig. 5 — Comportamentos possíveis na extracção com misturas de solventes

6.2 Primeiros estudos

Efeitos sinérgicos na extracção por solventes foram observados há, pelo menos, 20 anos mas só muito mais tarde foi apercebida a sua importância. Assim quando estavam a ser estudados os processos de utilização do TBP (tributilfosfato) na extracção do urânio irradiado notaram-se discrepâncias nos valores dos cocientes de extracção dos metais, nos diferentes laboratórios que usavam amostras diferentes de TBP [32].

A origem destas discrepâncias cedo foi atribuída ao uso de reagentes não homogéneos contendo percentagens variáveis do ácido fosfórico parcialmente esterificado: $(BuO)_2PO(OH)$ ácido dibutilfosfórico (DBP) e $(BuOPO(OH)_2)$ ácido monobutil fosfórico (MBP).

Verificou-se posteriormente que percentagens pequenas de DBP causavam grandes aumentos no valor do cociente de extracção pelo TBP e que o inverso também era verdadeiro: pequenas quantidades de TBP causavam um grande aumento no valor do cociente de extracção pelo DBP. O mesmo acontece relativamente aos cocientes de extracção de vários homólogos de fórmula geral $(RO)_2PO(OH)$ os quais são também reagentes poderosos e selectivos na extracção por solventes.

A primeira referência na literatura a experiências nas quais dois solventes se misturaram deliberadamente encontra-se num relatório interno de Harwel de CUNNINGHANE e *col.* (1954) sobre a extracção de Terras raras por misturas de TTA e TBP [17]. Êstes autores verificaram que misturas destes dois solventes extraíam o praseodímio e o neodímio melhor do que qualquer destes dois agentes extractantes isolados, e que a variação do cociente de distribuição com o pH era $q \sim [H]^{1,5}$ em vez de $q \sim [H]^3$ como seria de esperar se a espécie extractada fosse $M(TTA)_3$.

Postularam então que se dava a extracção simultânea das espécies $M(TTA)_2NO_3TBP$, $M(TTA)(NO_3)_2(TBP)_2$ e $M(NO_3)_3(TBP)_3$.

E.K. HIDE [45] verificou também que na extracção do U (VI) por TTA o cociente de extracção aumentava bastante se se substituísse o benzeno por outros solventes orgânicos activos. Com a ciclohexanona, dibutoxitetraetileno, glicol ou metilisobutilcetona observaram o efeito inverso mas com um ião não oxigenado como o Zr (IV).

Os investigadores de Oak Ridge estudaram exaustivamente o uso de misturas de compostos organofosfóricos ácidos e neutros como agentes extractantes em particular para o urânio. Verificaram que misturas de reagentes neutros do tipo $(RO)_3PO$ com agentes quelantes ácidos do tipo $(RO)_2PO(OH)$ davam origem a cocientes de extracção maiores do que seria de esperar para os processos individuais.

BLAKE et *col.* [10] verificaram além disso que o composto neutro não necessitava de ser um trialquilfosfato e que o máximo do cociente de extracção para misturas de di-(2-etilhexil) hidrogenofosfato com vários tipos de reagentes neutros aumentava na ordem

$$(RO)_3PO < (RO)_2RPO < (RO)R_2PO < R_3PO$$

Esta mesma ordem foi encontrada por vários outros autores como, por exemplo, HEALY em sistemas em que o agente quelante era a TTA [37].

Os estudos feitos levaram BLAKE e col. a concluir: «este aumento sinergístico do cociente de extracção parece limitado às combinações ácido dialquilfosfórico — reagente neutro» e tendo estudado os elementos V, Th, Al, Terras raras, Fe e Cu verificou que «— o urânio é o único metal que é extraído sinergìsticamente».

Por seu lado IRVING e EDGINGTON estudaram o efeito sinérgico na extracção por solventes e demonstraram que as observações de BLAKE e col. eram muito limitativas sugerindo [52, 54, 55] que este fenómeno pode dar-se em numerosos sistemas desde que:

1) Um dos solventes activos seja capaz de neutralizar a carga do ião metálico, formando de preferência um quelato.

2) O segundo solvente activo seja capaz de deslocar qualquer molécula de água residual do complexo neutro formado, tornando-o menos hidrófilo.

3) O segundo solvente activo não seja ele próprio hidrófilo e esteja coordenado menos fortemente do que o primeiro solvente (quelante).

(S = TTA, TBP o TBPO) e m edindo o coeficiente angular da recta obtida

$$\log q = \bar{S} \log [S] + c^{te}$$

em que $\bar{S}$ é o número médio de moléculas de solvente por molécula da espécie metálica extraída estes autores determinaram as seguintes composições para as espécies extraídas $[UO_2^{2+}]$ $(= 1{,}025 \times 10^{-4})$:

Sistemas sinérgicos TTA-TBP e TTA-TBPO

Sistemas extractores	Concentrações relativas		Espécies extraídas
TTA — TBP	$[TBP] < [TTA]$		$UO_2R_2 .TBP$
(HR)	$[TBP] > [TTA]$	$[TTA] < 2 \times 10^{-4}$ M	$UO_2(NO_3)R .TBP$
		$[TTA] > 2 \times 10^{-4}$ M	$UO_2R_2 .TBP$
TTA — TBPO	$[TBPO] < 5 \times 10^{-4}$ M		$UO_2R_2 .TBPO$
	$[TBPO] > 5 \times 10^{-4}$ M		$UO_2R_2 .3TBPO$

4) O número máximo de coordenação de metal e a geometria dos ligandos sejam favoráveis.

Estas considerações explicam, por exemplo, o efeito do excesso de 8-hidroxiquinolina (HO_x) na extracção do Sr^{2+} com clorofórmio [24] admitindo-se que o excesso de moléculas de oxina desloca a água ainda coordenada ao complexo neutro extraindo-se de facto a espécie $Sr(Ox)_2 . 2 HOx$ e a extracção do Mg^{2+} de solução aquosa com clorofórmio contendo 8-hidroxiquinolina e n-butilamina [112]; os resultados obtidos por CUNNINGHAME [17], já citados, explicam-se do mesmo modo.

Confirmando as suas hipóteses IRVING e EDGINGTON obtiveram um efeito sinérgico muito grande na extracção do U (VI) usando sistemas sem dialquilhidrogenofosfatos nomeadamente o sistema TTA-TBP-ciclohexano e TTA-TBPO-ciclohexano. Os aumentos máximos no valor de q verificaram-se para 6,5 % de TBP ($q'/q = 5000$) e para 10 % de TBPO ($q''/q = 10000$) [54], Fig. 6.

Representando log q em função de $\log [S]_{S' = c^{te}}$

Foi assim proposta a equação geral.

$$UO_2^{2+} (aq) + 2HR (o) + x\,S (o) \rightleftarrows UO_2 R_2 S_x (o) + 2H^+ (aq)$$

sendo possível calcular as constantes de estabidade das espécies resultantes.

Antes dos trabalhos de IRVING e EDGINGTON já outros investigadores tinham procurado explicar o efeito sinérgico na extracção do U (VI) com misturas do ácido dialquilfosfórico com um reagente neutro.

Assim, BAES e *col.* [5, 10], baseando-se no facto do reagente existir dimerizado na fase orgânica [5, 22], propõem um mecanismo no qual o U (VI) tem o número de coordenação 6.

O efeito sinérgico seria devido à adição de uma molécula de reagente neutro ao complexo dialquilfosfato-uranilo por meio de uma ligação de hidrogénio

$$UO_2 Y_4 H_2 + R_3 PO = UO_2 Y_2 H_2 \ldots\ldots OPR_3$$

KENNEDY [65] baseando-se em considerações energéticas tinha entretanto sugerido um meca-

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LDA.

PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13-3.º — LISBOA 2 • TEL. 36 65 06

SONDAGENS • FUNDAÇÕES
TRABALHOS MARÍTIMOS
PONTES E ESTRUTURAS

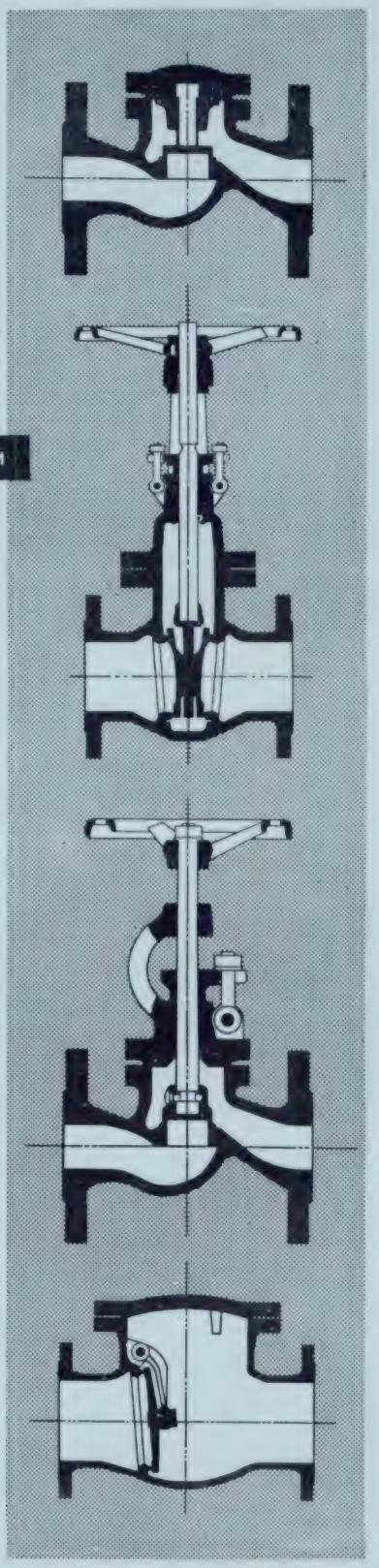
LUANDA

Cais acostável com 372 metros de comprimento, em construção

Projecto e execução de CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LDA.

válvulas

- passagem
- retenção
- regulação
- cunha



PARA LÍQUIDOS, VAPORES E GASES (INCLUINDO NH_3 E SO_2) EM

ferro fundido
ferro fundido com grafite esferoidal
aço vasado
aço inoxidável

DN 10 mm até 600 mm **PN 6 a 40 kg/cm²**

conforme as normas **DIN** e **ASA**

VÁLVULAS DE SEGURANÇA, DE REDUÇÃO, ELECTROMAGNÉTICAS E VÁLVULAS ESPECIAIS

- estudos
- projectos
- orçamentos
- assistência técnica

FENAL

SOCIEDADE PORTUGUESA DE VÁLVULAS, LDA.

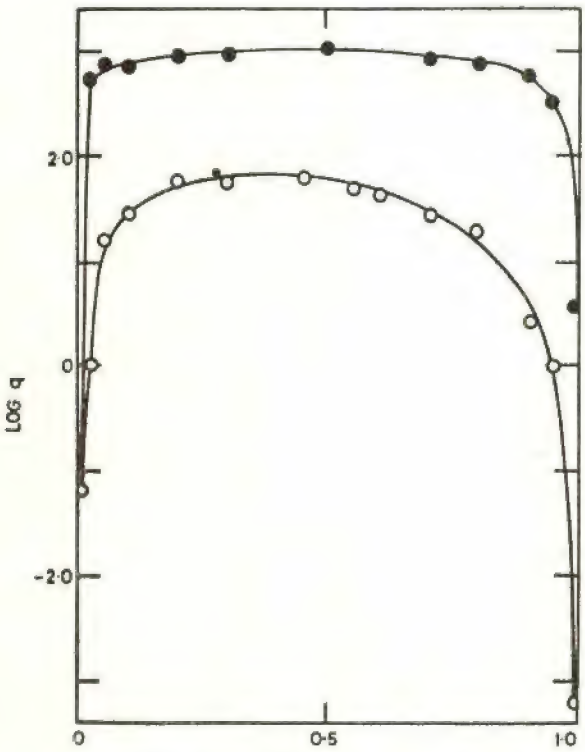
SEDE: Rua Academia das Ciências, 5 - Telef. 32 00 11 (8 linhas) - Lisboa

FILIAL: Praça D. João I, 5-2º - Telef. 2 47 71 - Porto

nismo de formação de complexo em que o número de coordenação era 8

$$UO_2^{2+} + (HY)_2 + 2\,TBP = UO_2Y_2 . 2TBP + 2H^+$$

Estudos de infravermelhos feitos por SACCONI [95] demonstraram que os β — dicetonatos de U (VI) têm uma sétima posição de coordenação disponível que pode ser ocupada por moléculas de água, amoníaco, piridina, etc., levando à formação de um aduto. Assim a molécula de TBP ou TBPO pode substituir a de água no aduto



Fracção molar de TBP (o) e TBPO (o)

Fig. 6 — Sistemas sinérgicos TTA-TBP e TTA-TBPO

que parece existir em solução aquosa [116] tornando-o menos hidrófilo, portanto mais solúvel no solvente orgânico, o que explica o efeito sinérgico observado na extracção do U (VI) pelos sistemas TTA-TBPO.

Sugerem IRVING e EDGINGTON que estas conclusões se possam generalizar nos seguintes termos :

«Considere-se um ião metálico de número máximo de coordenação N. Suponha-se que ele reage com o agente quelante HR para dar uma espécie neutra MRn a qual aceita ainda moléculas de água para completar a sua esfera de coordenação. O complexo hidratado MRn (N-2n)H_2O (supondo que HR é um ligando bidentado) pode ser suficientemente hidrófilo para ter uma maior solubilidade na água do que num solvente não polar e por isso com este reagente só obteremos um pequeno cociente de extracção. Se, porém, estiver presente uma segunda molécula doadora (o componente S «neutro» ou «não iónico») toda ou parte desta água pode ser substituída segundo o esquema

$$MR_n\,(N\text{-}2n)H_2O + x\,S = MRn.(N\text{-}2n\text{-}x)\,H_2O\,xS + xH_2O$$

sendo o complexo resultante menos hidrófilo e por isso mais fàcilmente extractável. Quando $2n + x = N$ o complexo estará coordenativamente saturado e não poderá solvatar-se mais (pelo menos por ligação directa ao átomo metálico).

Se $N > 2n$ (para agentes quelantes bidentados) será possível um efeito sinérgico desde que a geometria do complexo metálico se possa adaptar de forma a acomodar as moléculas doadoras adicionais.

Baseados neste modelo geral de substituição de uma molécula de água por uma molécula de uma substância menos hidrófila IRVING e EDGINTON previram a ocorrência de efeitos sinérgicos na extracção por agentes quelantes bidentados dos lantanoides (III) e actinoides (III, V e VI) porque dão complexos que não estão saturados e a não ocorrência de efeito sinérgico na extracção das terras raras (IV) porque neste caso os complexos já estão coordenativamente saturados. Para confirmarem estas previsões efectuaram estes autores uma série de ensaios em que estudaram a extracção do Pu (VI) e Np (V) [56], Th (IV), Np (IV) e Pu (IV) [57] e Pu (III), Am (III) e Eu (III) [58].

Para o Pu (VI) e Np (V) as previsões confirmaram-se e os autores estabeleceram para as espécies extraídas as composições PuO_2R_2.TBP e NpO_2R.HR.TBP respectivamente. Como a constante de estabilidade do aduto do U (VI) é maior do que a do Pu (VI) e os coeficientes de partição se podem supor da mesma ordem de grandeza, consegue-se através do efeito sinérgico um aumento do coeficiente de separação U (VI)/Pu (VI) de 1,8 a 3,3 ou mesmo 6, o que pode ter interesse na separação desses elementos.

Para o Th(IV), Np(IV) Pu(IV) as previsões feitas não se confirmam, uma vez que os autores observaram a existência de um efeito sinérgico, aliás mais importante para o Th (IV) do que para o Np (IV) e Pu (IV). A composição das espécies é variável com a concentração de TBP ou TBPO.

Os dados experimentais estão em boa concordância com a hipótese de o efeito sinérgico ser, neste caso, devido à substituição de uma ou mais moléculas de TTA por moléculas de TBP ou TBPO sendo essa substituição tanto mais fácil quando menos estável for o complexo do metal com o TTA (o que explica o facto de o efeito sinérgico observado para o Th (IV) ser mais importante do que o encontrado para Np (IV). Este mecanismo de substituição em vez de um mecanismo de adição já tinha aliás sido proposto por DYRSSEN e KUCA para explicar o comportamento de sistemas contendo misturas de ácidos dialquilfosfóricos e um agente doador neutro [23, 26].

Para extracções em meio nítrico o mecanismo pode ser traduzido pela equação geral

$$MR_4\,(o) + n\,HNO_3\,(aq) + n\,S\,(o) = \\ = MR_{4-n}\,(NO_3)_n \cdot n\,S\,(o) + nHR\,(o)$$

O valor de n aumenta com o aumento do poder doador do componente neutro e com a diminuição da estabilidade dos complexos metal — TTA.

No caso dos iões trivalentes, os resultados obtidos por IRVING e EDGINGTON parecem confirmar que se pode tomar para número de coordenação o valor 8 e que o efeito sinérgico é devido à substituição de moléculas de água ou moléculas de TTA pelo agente doador neutro.

Estes autores explicam o efeito sinérgico obtido na extracção do cobalto, zinco e cobre por misturas de TTA (HR) e TBP ou TBPO em ciclohexano também pela formação de adutos mais solúveis na fase orgânica. A composição destes adutos foi determinada pelos mesmos autores verificando-se que corresponde à fórmula geral $CoR_2 \cdot TBP$; $CoR_2 \cdot 2TBP$; $CuR_2 \cdot TBP$, [59].

Embora em muitos casos o mecanismo do efeito sinérgico na extracção por solventes possa ser explicado pelas considerações feitas até aqui, os próprios IRVING e EDGINGTON reconhecem que esta sua explicação não é absolutamente geral, havendo casos em que não se pode mesmo aplicar. Um exemplo destes é o caso da extracção do protactínio a partir de soluções clorídricas por uma mistura de diisopropilcetona e diisopropilcarbinol, ou diisopropilcarbinol e solventes de elevada constante dieléctrica (nitrometano, nitrobenzeno, benzonitrilo, etc.), que foi descoberto acidentalmente e estudado por GOBLE e MADDOCK [34, 35].

Outro exemplo é o de sinergismo na extracção do indio em soluções clorídricas com uma série de misturas de solventes orgânicos, estudado por Lewis [70].

É de notar que em ambos os casos a espécie extraída é um ácido halogeno metálico (p.e.$HInCl_4$) e que as variações do número de coordenação do metal não são provàvelmente de muita importância.

GOBLE e MADDOCK verificaram que a maior parte das misturas que dão origem a efeitos sinérgicos contêm um solvente fortemente básico. Para auxiliar a explicação destes efeitos sinérgicos chamam estes autores a atenção para três aspectos do comportamento do sistema.

Um aspecto, já assinalado por RYDBERG, é que variações do coeficiente de actividade afectam necessàriamente o cociente de extracção no caso duma mistura dum agente complexante e dum agente não complexante. A variação do coeficiente de actividade do complexante com a composição da mistura pode dar origem a grandes desvios positivos da lei de RAOULT (o coeficiente de actividade aumenta com a adição no segundo solvente) dando assim um máximo de extracção para algumas misturas de solventes. Outro aspecto é a constante dieléctrica da mistura; misturas de solventes inertes de elevada constante dieléctrica com solventes doadores de baixa constante dieléctrica dão origem a efeito sinérgico. Este aspecto parece ser adequado para a explicação do efeito sinérgico na extracção com misturas de diisopropilcarbinol com nitrometano, nitrobenzeno e benzonitrilo. Outro aspecto ainda é o da separacão dos pares iónicos devida à interposição de moléculas de água e de solvente.

A explicação precisa destes efeitos sinérgicos não se pode fazer sem uma investigação química-física mais completa dos complexos equilíbrios envolvidos mas, mesmo aqui, é possível delinear um efeito cooperativo através do qual a interacção solvente-solvente produz um complexo menos hidrófilo ao mesmo tempo que cria uma fase orgânica imiscível mais favorável para a sua recepção, aumentando assim o valor do cociente de extracção.

6.3 — Influência do diluente inerte

A influência da natureza do diluente inerte no aumento sinérgico do cociente de extracção foi estudada por HEALY [38]; este autor verificou que esse aumento é largamente dependente do diluente usado, e que uma variação de diluente pode dar origem a um aumento sinérgico muito maior que o inicial.

Um exemplo típico é o da extracção do promécio por misturas de TTA e TBP em diversos diluentes inertes.

TABELA 1

Efeito do diluente «inerte» na extracção do promécio em condições idênticas

Diluente inerte	Ciclohexano	Hexano	Tetracloreto de carbono	Benzeno	Hexona	Clorofórmio	TTA-Benzeno
q_{Pm}	5×10^4	2×10^3	5×10^2	2×10	6×10^{-1}	10^{-1}	10^{-4}

Verificou-se que em qualquer dos casos a composição da espécie extraída para a fase orgânica é sempre a mesma.

HEALY verificou que havia uma correlação entre o valor de q_{Pm} em cada um destes diluentes e a solubilidade da água nos mesmos, como se mostra na Tabela 2.

TABELA 2

Correlação de q_{Pm} com a solubilidade de água no diluente

Diluente	Ciclohexano	Hexano	Tetracloreto de carbono	Benzeno	Clorofórmio
q_{Pm}	5×10^4	2×10^3	5×10^2	2×10	10^{-1}
Solubilidade de água no diluente (g/l)	0,04	0,07	0,15	0,60	1,5

O efeito da natureza do diluente inerte deve depender pois do teor em água do diluente puro uma vez que a água existente na fase orgânica destrói as espécies hidrótobas, por outro lado deve depender também do seu momento dipolar permanente ou induzido como referem outros autores [34, 53, 79, 111]. Assim o reduzido efeito do diluente inerte nos sistemas que envolvem o ião uranilo pode ser devido ao facto provável de se terem complexos simétricos de uranilo com TBP e TTA, com momento dipolar muito pequeno; nestas condições, a interacção de dipolos com o diluente não desempenhará papel apreciável no mecanismo de extracção.

6.4 — Estudos recentes

Embora as «estruturas» no estado sólido e em solução possam diferir muito, os dados obtidos sobre a estequiometria, estabilidade, estrutura e solubilidade dos complexos sólidos isolados a partir das soluções orgânicas permitem-nos muitas vezes estabelecer hipóteses razoáveis sobre as espécies existentes em solução. Podemos assim, obter dados muito importantes para a compreensão do fenómeno do sinergismo. Este método tem tido bastante aplicação principalmente nos últimos anos.

Assim HEALY e *col.* na continuação dos seus estudos em sistemas sinergísticos em que o agente quelante é a TTA isolaram da fase orgânica vários complexos do tipo $M(TTA)_2 S_y$ em que M representa o catião uranilo, tório e neodímio e S representa um composto organofosfórico neutro [39,40]. Por análise e por medidas espectrofotométricas no visível e no ultra-violeta estes autores confirmaram que as espécies correspondiam às fórmulas já estabelecidas em estudos de extracção, nomeadamente

$UO_2(TTA)_2TBP$	$Th(TTA)_4TBP$	$Nd(TTA)_3(TOPO)_2$
$UO_2(TTA)_2TOPO$	$Th(TTA)_4TOPO$	$Nd(TTA)_3(BAA)_2$
$UO_2(TTA)_2(TOPO)_3$	$Th(TTA)_4BAA$	
$UO_2(TTA)_2BAA$		

em que TOPO representa a trioctilfosfina óxido e BAA representa a N-n-butil acetanilida.

Os mesmos autores estudaram as propriedades físicas destes complexos e procuraram determinar a sua estrutura por espectros no infra-vermelho [29]. O desdobramento num pico a 1600 cm^{-1} que corresponderia à existência dum grupo carbonilo livre levou-os a considerar que nos complexos ternários a TTA passaria a actuar simultâneamente como monodentado e bidentado. Estudos mais recentes por Li e *col.* [71] levam a pôr de parte esta hipótese pois já no complexo binário metal-TTA se observa por vezes esse desdobramento.

Walker e Li [115] isolaram complexos do tipo $M(TTA)_2TOPO$ ($M = Zn^{2+}$ e Cu^{2+}) e determinaram a constante de equilíbrio da reacção.

$$Zn\,(TTA)_2 + TOPO \rightleftarrows Zn\,(TTA)_2\,TOPO$$

em tetracloreto de carbono seco, por meio de ressonância magnética nuclear.

Os estudos de ressonância magnética do protão confirmam também que o efeito sinérgico deve ser neste caso devido à formação dum aduto menos hidrófilo. Importantes são também os estudos de solubilidade pois verificou-se que os complexos do tipo $M\,(TTA)_2$ são insolúveis ou pouco solúveis em solventes orgânicos mas que essa solubilidade aumenta muito se adicionarmos o doador neutro. Os estudos de Li e *col.* [71] confirmam que o doador neutro está ligado directamente ao metal e não através do quelante como propôs Newman [81] e que a formação do composto tipo aduto depende do metal, do seu número de coordenação, da estabilidade do quelato e da «basicidade» do doador S.

Acompanhando o interesse recente pelo estudo dos adutos dos β-dicetonatos de cobre com bases heterocíclicas [36, 114] Irving e Al-niami estudaram a extracção do cobre por soluções benzénicas de acetilacetona [60] e a influência no cociente de extracção da adição a esses sistemas de 4-metilpiridina [61] e de quinolina e isoquinolina [62].

Para estudar os efeitos observados consideraram um factor sinérgico S definido por

$$S = \Delta \log q = \log q_B - \log q^*$$

em que q_B é o cociente de extracção na presença da base heterocíclica e q o cociente de extracção nas mesmas condições mas na ausência da base.

O efeito sinérgico observado neste caso ($S > 0$) é explicado na base da formação de adutos.

Estes autores estudaram ainda o efeito da adição da isoquinolina e da 4-metilpiridina na distribuição do diacetilbisbenzilhidrazonato de níquel (II) entre benzeno e soluções aquosas. Observaram também um efeito sinérgico que atribuiram à formação duma espécie menos hidrófila, o aduto 1:2 [63].

6.5 — Efeito antisinérgico

Um outro fenómeno observado em certas condições na extracção por solventes, intimamente relacionado com o efeito sinérgico, e a que ainda não nos referimos, é o chamado efeito «antisinérgico», ou «antiérgico» como propõe Zangem [119], ou também efeito «antagonista» como por vezes lhe chama Irving [61].

Quando Blake e *col.* notaram o efeito sinérgico na extracção de um catião de uma solução aquosa com misturas de esteres organofosfóricos ácidos e neutros [10] observaram também que acima de uma dada concentração do ester neutro já não se observava efeito sinérgico verificando-se mesmo uma diminuição acentuada do cociente de extracção. Com alguns ácidos fosfóricos não ocorria mesmo sinergismo, verificando-se uma diminuição imediata do cociente de extracção comparado com o cociente de extracção pelo ácido. Este efeito foi observado por outros investigadores tendo sido usado por Peppard e *col.* na separação do neptúnio por misturas de ácido monooctilfosfórico e TBP [87].

A natureza da interacção foi então estudada e atribuída e reacções de associação entre o ácido e o ester neutro diminuindo assim as concentrações activas para a extracção.

Um estudo recente de TAICHI SATO dos espectros de infra-vermelho da fase orgânica na extracção do U (VI) de meio sulfúrico pelo ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico mais TBP sugere que a redução das espécies diméricas causada pela presença do excesso de TBP pode ter também alguma influência na diminuição do cociente de partição [97].

HEALY e *col.* estudaram também sistemas do tipo H_2O, M^{n+} /TTA/S em que n = 2,3 e 4 e S é um ester fosfórico neutro, uma amida, um alcoól ou uma cetona [39].

Observaram em qualquer dos casos estudados primeiro a ocorrência dum aumento sinérgico de cociente de extracção e depois uma diminuição como se mostra na fig. 7 em que se representa o cociente de extracção do amerício e do promécio por misturas de TTA e DBBP (dibutil butil fosfonato) em hexano em função da molaridade de DBBP.

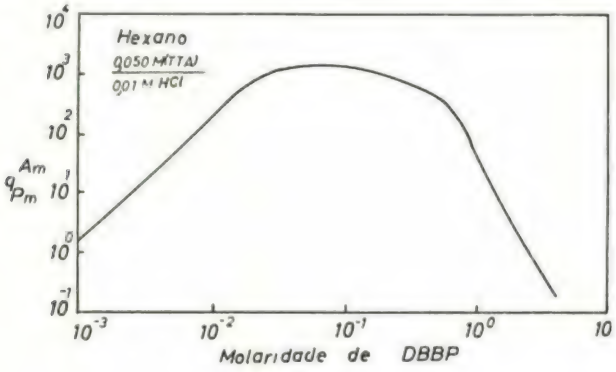


Fig. 7

Observaram ainda que esse efeito antisinérgico poderia também ocorrer com a adição dum diluente inerte. Um exemplo é apresentado na fig. 8 em que substitui o ciclohexano por clorofórmio.

Os coeficientes angulares das rectas obtidas nas várias representações do tipo das anteriores apresentam-se na tabela seguinte:

TABELA 3

	Sinergismo devido a esteres fosfóricos, amidas, alcoóis e cetonas	Antisinergismo devido a esteres fosfóricos, alcoóis, amidas, cetonas e diluentes inertes
Th	+ 1	— 2
Am, Pm	+ 2	+ 4
UO_2	+ 1	— 2

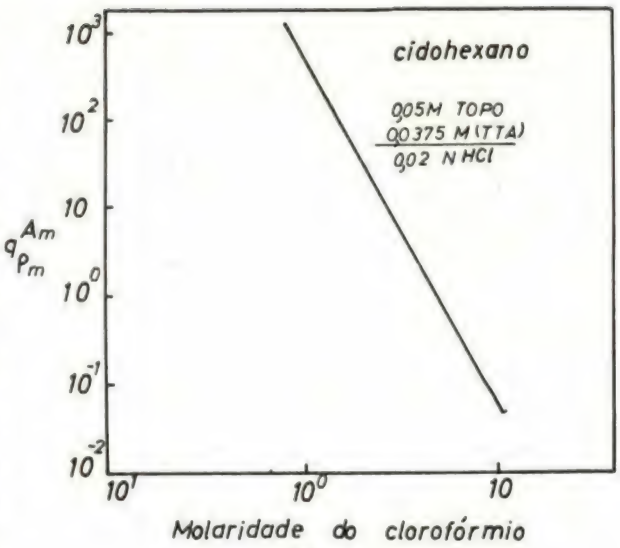
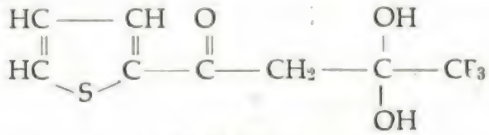
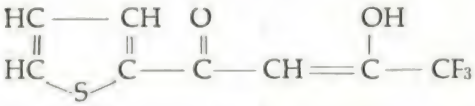
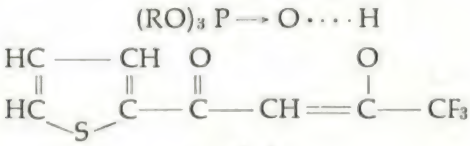


Fig. 8

Os dados espectofotométricos mostram que o fenómeno do antisinergismo está ligado ao teor de água na fase orgânica e à distribuição das espécies sinérgicas anidras $M(TTA)_xS_y$. Em presença de água, a adição de um excesso de TBP, por exemplo, faz passar a TTA de uma forma enol habitual à forma cetohidrato, cuja estrutura provável é indicada em baixo, reduzindo a concentração activa de TTA para a extracção. Haverá pois uma competição TBP/água no complexo metal/TTA o que foi confirmado por estudo de espectros no infra-vermelho. Esta explicação está de acordo com o facto que os solventes «inertes» que provocam maior efeito antisinérgico são aquelas em que a solubilidade da água é maior. A interacção TTA-TBP na ausência de água dá para o TTA uma estrutura enolato a qual não está envolvida no antisinergismo.


cetohidrato


enol


enolado

Parece pois que se pode, em resumo, atribuir o efeito antisinérgico nos sistemas de extracção da TTA à diminuição de actividade da forma enólica da TTA.

IRVING e AL-NIAMI, nos trabalhos já referidos [61,62] observaram também efeitos antisinérgicos (factor S menor do que zero) para valores muito baixos da concentração da base heterocíclica ou então para valores muito baixos de concentração de acetilacetona.

6.6 — Importância do efeito sinérgico

Do que ficou exposto conclui-se que o efeito sinérgico é importante tanto do ponto de vista prático como do ponto de vista teórico.

Por um lado, como a ocorrência e a extensão do efeito dependem também, como apontámos, da natureza do ião metálico há a possibilidade de utilizar por vezes esse efeito na separação de alguns metais. Alguns exemplos foram apresentados na devida altura.

Por outro lado a ocorrência de um efeito sinérgico elevado permite que se faça a extracção de uma mesma quantidade de metal com menor quantidade de solvente, consequentemente em instalações mais reduzidas e em menos tempo.

É evidente a economia que daí resulta particularmente importante ao nível tecnológico.

Do ponto de vista teórico as condições em que se verifica o efeito sinérgico podem elucidar-nos sobre o estado de oxidação do metal e fornecer indicações sobre a estrutura e as constantes de estabilidade dos quelatos e dos adutos, dados esses que nos permitirão determinar o tipo das ligações envolvidas nesses compostos.

BIBLIOGRAFIA

1. ADANSKII, N. M., Radiokhimiya *2*, 653 (1960).
2. AHRLAND, S., J. CHATT e N. R. DAVIES, Quart. Rev. (London) *12*, 265 (1958).
3. ALDERS, L., «Liquid-Liquid Extration», Elsevier, Amsterdam, 1955.
4. ALIMARIN, I. P., e YU. A. ZOLOTOV, Talanta *9*, 891 (1962).
5. BAES, C. F., R. A. ZINGARO e C. F. COLEMAN, J. Phys. Chem. *62*, 129 (1958).
6. BALLHAUSEN, C. J., «Introdution to Ligand Field Theory», J. Wiley and Sons, New York, 1963.
7. BERTHELOT, M. e J. JUNGFLEISH, Ann. Chim. et Phys. *26*, 396 (1872).
8. BJERRUM, J, «Metal — ammine Formation in Aqueous Solution», P. Haase and Son, Copenhagem, 1957.
9. BJERRUM, J., G. SCHWARZENBACH e L. SILLEN, Stability Constants, The Chemical Society Special Publication n.º 6, London, (1958).
10. BLAKE, C. A., C. F. BAES, K. B. BROWN, C. F. COLEMAN e J. C. WHITE, Proceeding of the Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, 15/p/1550, United Nations (1958).
11. BLAKE, C.A, HORNES e SMITH, U.S.A. E.C. ORNL 2259 (1959).
12. BOCK, e W. FISCHER, Z. anorg. U. allgem. Chem. *249*, 146 (1942) (Tiocianatos); R. Bock e E. Bock, Z. anorg. U. allgem. Chem. *263*, 146 (1950) (nitratos); R. Bock, Z. anal Chem. *133*, 110 (1951) (Tiocianatos); R. Bock, H. Kusche e E. Bock, Z. anal Chem. *138*, 157 (1963) (brometos); R. Bock e M. Herrmann, Z. annorg. U. allgem. Chem *284*, 288 (1956) fluoretos).
13. BRUBAKER, G. H. JR. e C. E JOHNSON, J. Inorg. Nucl. Chem. *9*, 184 (1959).
14. CHENG, K. L., Anal. Chem. *33*, 783 (1961).
15. CONNICK, R. E. e W. H. MC VEY, J. Am. Chem. Soc. *71*, 3128 (1949).
16. COULSON, C. A. «Valente» 2.ª ed., Oxford Press, 1961.
17. CUNNINGHAME, J. G., P. SCARGILL e H. H. WILLIS, U.K. A.E.A, A.E.R.E., C/M 215 (1954).
18. DEBYE, P, Z. Physik Chem. *130*, 56 (1927).
19. DIAMOND, R. M., J. Phys. Chem. *63*, 659 (1959).
20. DIAMOND, R. M. e D. G. TUCK, Progr. Inorg. Chem. *2*, 109 (1960).
21. DYER, F. F. e G. K. SCHWEITZER, Anal. Chim. Acta *23*, 1 (1960).
22. DYRSSEN, D., Acta Chem. Scand. *11*, 1277 (1957).
23. DYRSSEN, D., Acta Chem. Scand. *11*, 1777 (1957).
24. DYRSSEN, D., J. Inorg. Nucl. Chem. *8*, 291 (1958).
25. DYRSSEN, D. e L. D. HAY, Acta Chem. Scand. *14*, 1091 (1960).
26. DYRSSEN, D. e L. KUCA, Acta Chem. Scand. *14*, 1945 (1960).
27. DYRSSEN, D., Kgl. Tek. Hogskal Handl. *188*, 3 (1962).
28. FERRARO, J. R. e D. F. PEPPARD, J. Phys. Chem *65*, 539 (1961).
29. FERRARO, J. R. e T. V. HEALY, J. Inorg. Nucl. Chem. *24*, 1463 (1962).
30. FISCHER, H., Wiss. Veröffentl. Siemens — Konzein. *4*, 158 (1891).
31. FOMIN, V. V., «Chemisty of Extraction Processes» Gosudartstrenno e Isdatel'stro Literatury V Oblasti Atomnoi Nanki i Tekhniki, Moskow, 1960.
32. FUDGE e WOODHEAD, Chem. and Ind, 1122 (1967).
33. FURMAN, N. H., W. B. MASON e J. S. PEKOLA, Anal. Chem. *21*, 1325 (1949).
34. GOBLE, A. G. e A .G. MADDOCK, J. Inorg Nucl. Chem. *7*, 94 (1958).
35. GOBLE, A. G. e A. G. MADDOCK, Trans, Faraday Soc. *55*, 591 (1959).
36. GRADDON, D, P. e E. C. WATTON, J. Inorg. Nucl. Chem. *21*, 49 (1961).
37. HEALY, T. V., J, Inorg. Nucl. Chem. *19*, 314 (1961).
38. HEALY, T. V., J. Inorg. Nucl. Chem. *19*, 328 (1961).

39. Healy, T. V., D. F. Peppard e G. W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem. *24*, 1429 (1962).
40. Healy, T. V. e J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem. *24*, 1449 (1962).
41. Hellwegc, H. E. e G. K. Schweitzer, Anal. Chim. Acta *28*, 236 (1963).
42. Hellwege, H. E. e G. K. Schweitzer, Anal. Chim. Acta *29*, 46 (1963).
43. Hertel, G. R. e H. M. Clark. J. Phys. Chem. *65*, 1930 (1961).
44. Hesford, E. e H. A. McKay, Trans. Faraday Soc. *54*, 573 (1958).
45. Hide, E. K., U. N. I, C. P U. A. E. *7*, 281 (1955).
46. Hildebrand, J. H e R. L. Scott, «Solubility of Nonelectrolytes», 2.ª ed, Reinhold Publishers, New York, 1950.
47. Hoyle, W., I. P. Sanderson e T. S. West, Anal. Chim. Acta *26*, 290 (1962).
48. Irving, H. e R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. 1841 (1949).
49. Irving, H., Quart. Revs. (London) *5*, 200 (1951).
50. Irving, H., C. F. Bell e R. J. Williams, J. Chem. Soc. 356 (1952).
51. Irving, H., R. J. Williams e F. J. C. Rossott, J. Chem. Soc. 1906 (1955).
52. Irving, H. e D. N. Edgington, Proc. Chem. Soc. 360 (1959).
53. Irving, H. e D. C. Lewis, Proc. Chem. Soc. 222 (1960).
54. Irving, H. e D. N. Edgington. J. Inorg. Nucl. Chem. *15*, 158 (1960).
55. Irving, H. e D. N. Edgington, Chem. and Ind. 77 (1961).
56. Irving, H. e D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. *20*, 314 (1961).
57. Irving, H. e D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. *20*, 321 (1961).
58. Irving, H. e D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. *21*, 169 (1961).
59. Irving, H. e D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. *27*, 1359 (1965).
60. Irving, H. e N. S. Al-Niami, J. Inorg. Nucl. Chem. *27*, 419 (1965).
61. Irving, H. e N. S. Al-Niami, J. Inorg. Nucl. Chem. *27*, 717 (1965).
62. Irving, H. e N. S. Al-Niami, J. Inorg. Nucl. Chem. *27*, 1671 (1965).
63. Irving, H. e N. S. Al-Niami, J. Inorg. Nucl. Chem. *27*, 2231 (1965).
64. Jenkins, I. L. e McKay, Trans. Faraday Soc. *50*, 107 (1954).
65. Kennedy, J., AERE/C/M 369 (1958).
66. Kennedy, J. e A. M. Deane, J. Inorg. Nucl. Chem. *19*, 142 (1961).
67. Kolthoff, I. M. e E. B. Sandell, J. Amer. Chem. Soc. *63*, 1906 (1941).
68. Kuznetsov, V. I., Uspekhi Khim *23*, 654 (1954).
69. Lacroix, S., Anal Chem. Acta *1*, 260 (1947).
70. Lewis, D. Phil Thesis, Oxford, 1960.
71. Li, N. C., S. M. Wang e W. R. Walker, J. Inorg. Nucl. Chem *27*, 2263 (1965).
72. Marcus, Y., Chem. Revs., *63*, 139 (1963).
73. Martin, F. S. e R. J. W. Holt, Quart. Revs. (London), *13* 327 (1959).
74. Mc Devit W. R. e F. A. Long, Chem. Revs. *51*, 119 (1952).
75. Metzsch, F. A. Von, em W. G. Berl, Physical Methods in Chemical Analysis, vol. 4, Academic Press, New Iork, 1961 p. 317.
76. Moore, W. J., «Physical chemistry» 4.ª ed., Longmans, London, 1964.
77. Morrisson, G. H., H. Freiser, Anal Chem. *30*, 632 (1958).
78. Morrisson, G. H, Anal Chem. *22*, 13 88 (1950).
79. Morrisson, G. H. e H. Freiser, «Solvent Extraction in Analytical chemistry», J. Wiley, New York (1957).
80. Nernst, W., Z. Physik Chem. *8*, 110 (1891).
81. Newman, L., J. Inorg. Nucl. Chem. *25*, 304 (1963).
82. Orgel, L., «Transition Metal chemistry», Methuen and Co., London, 1961.
83. Panova, M. G., N. E. Brezhneva e V. I. Levin, Radiokhimyia *2*, 208 (1960).
84. Péligot, E., Ann. Chim. et Phys. *5*, (3), 7 (1842).
85. Peppard, D. F., R. J. Moline e G. W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem. *4*, 344 (1957).
86. Peppard, D. F., G. W. Mason e R. J. Moline, J. Inorg. Nucl. Chem. *5*, 141 (1959).
87. Peppard, D. F., G. W. Mason o R. J. Sironen, J. Inorg. Nucl. Chem. *10*, 117 (1959).
88. Poskanzer, A.M. e B. M. Foreman Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. *16*, 323 (1961).
89. Reid, J. C. e M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. *72*, 2948 (1950).
90. Riddick, J. A. e E. E. Toops, «Organic Solvents», Interscience, New Iork, 1955.
91. Rothe, J. W., Mitt. Kgl. Tech. Versuchsanstalta. Berlin, *10*, 132 (1892).
92. Rozen, A. M. e L. P. Khorkhorina, Zhur. Neorg. Khim. *2*, 156 (1957).
93. Rubin, B. e T. E. Hicks, U. S. Atomic Energy, Commission Report, UCRL — 126.
94. Rydberg, J, Arkiv, Kemi. *8*, 101 (1955).
95. Saconni, L. e G. Giannoni, J. Chem. Soc. 2751 (1954).
96. Sato, T., J Inorg. Nucl. Chem. *16*, 156 (1960).
97. Sato, T., J. Inorg. Nucl. Chem. *26*, 311 (1964).
98. Scheflan, L. e M. L. Jacobs, «The Handbook of Solvents» van Nostrand, New York, 1953.
99. Shwarzenbach, G., Experientia Suppl. n.º 5, 162 (1956).
100. Schweitzer, G. K. e J. L. Mottern, Anal. Chim. Acta *26*, 120 (1962).
101. Schweitzer, G. K. e G. R, Coe, Anal. Chim. Acta *26*. 290 (1962).
102. Schweitzer, G K., Anal. Chim. Acta *30*, 68 (1964),
103. Sillen, L. G., Houston Paper.
104. Silva, J. J. R. F. da, Tese de Doutoramento, Lisboa, 1964.
105. Skey, W.. Chem. News *16*, 201 (1867).
106. Solovkin, A. S., Zhur. Neorg. Khim. *5*, 2119 (1960).
107. Stary, J., Collection Czech. Chem. Commun. *25*, 2630 (1960).

108. Stary, J., Anal. Chim. Acta *28*, 132 (1963).
109. Stary, J., «The Solvent Extraction of Metal Chelates», Pergamon, Oxford, 1964.
110. Swift, E. H., J. Am. Chem. Soc. *46*, 2375 (1924).
111. Taube, M., J. Inorg. Nucl. Chem. *12*, 174 (1959).
112 Umland e Hoffman, Anal chim. Acta *17*, 241 (1957).
113. Vdovenko, V. M. e I. A. Koraleva, Russ J. Inorg. chem. *2*, 368 (1957).
114. Walker, W. R., Australian J. Chem. *14*, 161 (1961).
115. Walker, W. R. e N. C. Li, J. Inorg. Nucl. Chem. *27*, 411 (1965).
116. Walton, G. N., F. Barker e G. Byfleet, Aere /C/R 768 (1951).
117. Warf, J. C., J Am. Chem. Soc. *71*, 3257 (1949).
118. Yatsimirskii, K. B. e V. P. Vasil'ev «Instability Constants of Complex Compounds», Pergamon. Oxford, 1960.
119. Zangen, M., J. Inorg. Nucl. Chem. *25*, 581 (1963).
120. Zemlyukhin, V. I. e G. P. Savoskina, Radiokhimya *3*, 662 (1961).

Empregue aglomerados negros de cortiça

ISOLA

e obterá o melhor isolamento

térmico

acústico

vibrático

SOCIEDADE COMERCIAL DE ISOLAMENTOS DE CORTIÇA, LDA.

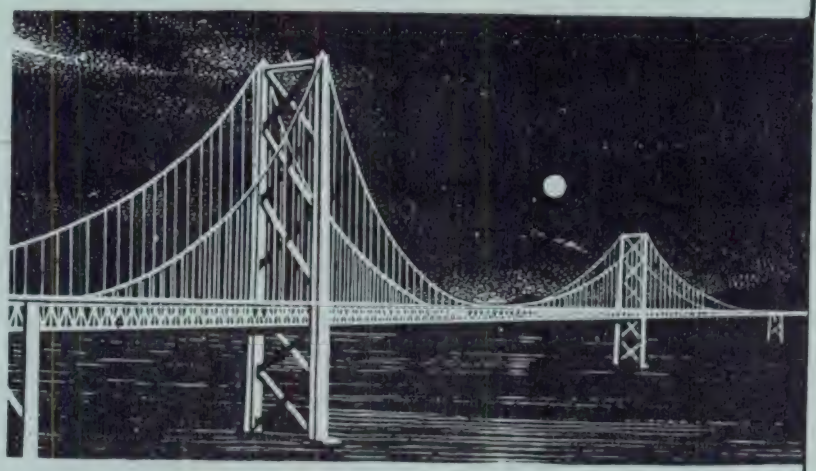
Av. António Augusto de Aguiar, 17 — Lisboa

Telefone •• 537191/6

na ponte sobre o Tejo...

os condutores eléctricos*

AVILA



DA

com mais de 40 anos de experiência caminham na vanguarda dos grandes empreendimentos nacionais

Cabos armados

Condutores para todos os fins

FÁBRICA DE CONDUTORES ELÉCTRICOS DIOGO D'ÁVILA LDA.

CAMPO PEQUENO, 21-1.º — TELEFONE P P C 76 61 94 — LISBOA

* *Instalação a cargo de*

ELECTROTÉCNICOS REÚNIDOS, LDA. *Av. Duque d'Ávila, 66-3.º — Lisboa*

HOTEL DOS NAVEGADORES

60 quartos todos com banho e balcão

Aberto todo o ano

MONTE GORDO

Telef. 451

ALGARVE

Construído por CORUL

Construções e Reparações Urbanas, Lda.

R. Conde de Sabugosa, 4, 5.º Esq. — LISBOA

Telefs. 76 02 11 — 76 48 64

confiança para
a construção com

materiais novobra

EM BETÃO PRÉ-ESFORÇADO

pavimentos
coberturas
vigas de grande vão
asnas
perfis

SOCIEDADE DE PRÉ-FABRICAÇÃO E OBRAS GERAIS, NOVOBRA, LDA.
AV. EST UNIDOS DA AMÉRICA, 100, 5º D - TEL. 77 48 32/766446 - LISBOA-5

FUNDAMENTOS
DAS
RADIOCOMUNICAÇÕES

POR

MANUEL JOSÉ ABREU FARO

PROF. DO I. S. T.

PREÇO = 30$00 DESCONTO 10% AOS ASSINANTES

EDIÇÃO DA TECNICA

AR CONDICIONADO

CONSULTE: FRÍGIDO-TERMOINDÚSTRIA
CARRASQUEIRO & TEIXEIRA, Lda.

avenida 5 de outubro, 177 — lisboa

DO MUNDO TÉCNICO

REGULAÇÃO DE UM MOTOR DE TRACÇÃO DE CORRENTE CONTÍNUA POR MEIO DE TIRISTORES

C. D. U. 621.382.233 : 621.316.718.5 : 621.333.024

A grande maioria dos motores de tracção em corrente contínua é do tipo série. Para permitir uma regulação da aceleração, o motor deve arrancar a tensão reduzida, o que, até aqui, se conseguia inserindo resistências em série com o motor. O aparecimento do tiristor permite agora obter uma tensão média inferior à da rede a partir de impulsos muito curtos de tensão da rede seguidos de períodos de ausência de tensão. A amplitude da tensão média nos terminais do motor é fixada pela duração dos períodos de «ligado» e «desligado». Deste modo, consegue-se obter uma variação suave e contínua da velocidade, com perdas mínimas.

Vantagens da regulação por tiristores

São cinco as principais vantagens da regulação por tiristores: perdas no arranque reduzidas; funcionamento permanente a qualquer velocidade sem risco de sobreaquecimento do equipamento de regulação; travagem com recuperação simples; ausência de contactos móveis e carga do sistema de regulação reduzida.

Perdas no arranque reduzidas — Nas resistências de um sistema de regulação convencional perde-se uma quantidade considerável de energia. Quando se usa uma combinação simples de motores de tracção, durante o arranque, a energia dissipada é igual à energia útil. Quando os motores de tracção são usados em montagens em série e em paralelo, a energia perdida é metade da energia útil. Com a regulação por tiristores as perdas são desprezáveis.

Funcionamento permanente a qualquer velocidade — Quando a regulação da velocidade é feita por reóstatos, o funcionamento durante períodos longos torna-se pouco económico devido à energia dissipada e ainda ao facto de os reóstatos terem que ser construídos de modo a poder suportar temperaturas elevadas. Tais resistências são de difícil acomodação dentro dos limites restritos de um veículo, podendo ser necessária a ventilação forçada. Por isso, em condições normais, o funcionamento está limitado pelas características correspondentes à situação de não haver resistências em série no circuito. Será uma só característica se se tiver só um motor ou duas características se se tiverem dois motores, em série ou em paralelo. Pode conseguir-se uma variação reduzida da característica de funcionamento por variação da excitação. Com a regulação por tiristores consegue-se, todavia, o funcionamento em qualquer ponto durante tempo ilimitado.

Recuperação simples — A recuperação em equipamentos convencionais é bastante complexa e se se pretende que ela seja eficaz nas baixas velocidades tem que se usar um sistema de excitação independente da velocidade do veículo. Com a regulação por tiristores pode estabelecer-se a recuperação de uma maneira simples, como se verá adiante, e, além do mais, ela será eficaz mesmo a velocidades muito baixas.

As vantagens da recuperação são a redução no consumo de energia e o reduzido uso dos travões por atrito devido à utilização da travagem eléctrica. Esta última vantagem obtém-se mesmo que a potência recuperada seja dissipada em resistências em vez de ser devolvida à fonte de alimentação.

Ausência de contactos móveis — Os tiristores substituem um número considerável de contactos electro-pneumáticos e electromagnéticos e contactos mecânicos auxiliares que lhes estão associados. Estes dispositivos estão sujeitos a desgaste eléctrico e mecânico resultando a sua substituição por tiristores num abaixamento das despesas de inspecção e manutenção.

Carga do sistema de regulação reduzida — A energia utilizada nos circuitos de regulação do equipamento tiristorizado é pequena comparada com a que é necessária quando se usam contactos móveis. Consequentemente, as cargas nas linhas interiores do comboio e na bateria de comando são reduzidas. Linhas interiores de comboio são os circuitos que percorrem um comboio eléctrico de várias unidades em toda a sua extensão e transmitem os sinais de comando do «controller» do maquinista aos diversos aparelhos colocados ao longo da composição. Devido aos comprimentos envolvidos, as quedas de tensão nestas linhas eram importantes quando se usava a regulação por contactos móveis; a regulação por tiristores veio eliminar este inconveniente.

Esquema básico de ligações

Accionamento — O circuito básico é o representado na fig. 1. O circuito entre a alimentação e o motor é

fechado por um tiristor T_1. Quando o motor está parado não há f. c. e. m. no induzido e a corrente tende então a crescer até atingir o valor determinado pela resistência do circuito, com uma taxa de crescimento ditada pela constante de tempo do motor. Após um certo intervalo de tempo, desliga-se o tiristor T_1. A energia indutiva do motor mantém então o fluxo de corrente através do caminho de circulação que se fecha pelo motor e pelo díodo D_1. Esta corrente vai diminuindo gradualmente até que após outro intervalo de tempo, se volta a ligar o tiristor T_1. A fim de manter constante a corrente no motor, o dispositivo de regulação da corrente CMD_1, através do qual passa a corrente do motor, emite um sinal que regula o tempo durante o qual o tiristor T_1 está ligado ou desligado.

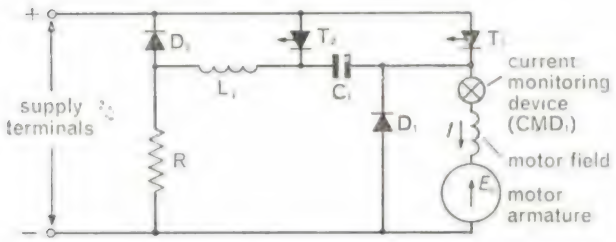


Fig. 1 — Circuito básico de regulação por tiristores de um motor de tracção de corrente contínua

Embora a variação da corrente no motor seja pequena, só é pedida corrente à alimentação quando o tiristor T_1 estiver a conduzir. No arranque, a corrente cresce ràpidamente durante o período em que T_1 está ligado e decresce lentamente quando T_1 está desligado mas, à medida que o motor acelera e a f. e. c. m. aumenta, a corrente passa a crescer mais lentamente e a decrescer mais ràpidamente (fig. 2).

Na fig. 1 incluem-se no circuito os componentes T_2, C_1, L_1, R e D_2 com o fim de desligar T_1 da maneira que se indica a seguir. Antes de o motor começar a receber corrente, o tiristor T_2 está ligado e carrega o condensador C_1 até este ficar com a armadura do lado esquerdo ao potencial do terminal positivo da rede e com a armadura do lado direito ao potencial do terminal negativo. Neste momento o tiristor T_2 deixa de conduzir devido a ter cessado a corrente de comando. Quando se liga o tiristor T_1 a armadura do lado direito do condensador C_1 é imediatamente elevada até ao potencial do terminal positivo, levando deste modo a armadura esquerda a um potencial duplo do da rede. Começa então a fluir corrente do condensador C_1 para o terminal positivo, através da bobina de choque L_1 e do díodo D_2, reduzindo assim a energia armazenada no condensador C_1 e a tensão entre placas, aumentando, por outro lado, a energia armazenada na bobina de choque L_1. Quando a armadura esquerda do condensador cai até ao potencial da alimentação, ainda há uma corrente elevada através da bobina de choque e, por isso, a tensão no condensador continuará a cair até que a corrente na bobina se anule. A armadura esquerda do condensador C_1 estará então a um potencial próximo do do terminal negativo e o díodo D_2 estará polarizado inversamente; a armadura direita estará ainda ao potencial positivo da alimentação. Esta situação permanece até que o tiristor T_2 seja ligado de novo. Para evitar que eventuais correntes de dispersão através do díodo D_2 e do tiristor T_2 elevem o potencial da armadura esquerda do condensador C_1 quando o tiristor T_1 está a conduzir durante longos períodos, cria-se um caminho de desvio através da resistência R.

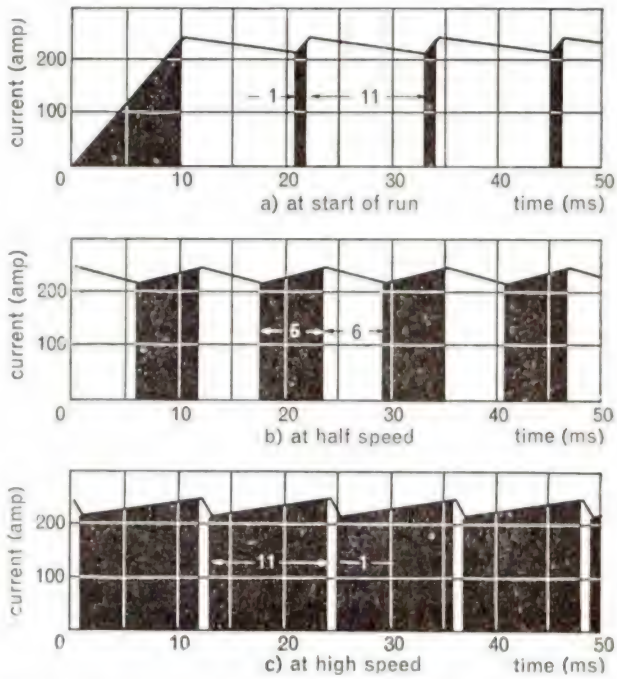


Fig. 2 — Gráficos de variação da corrente do motor a três velocidades diferentes. Em (a), no arranque, a corrente cresce ràpidamente quando os tiristores estão ligados, e decresce lentamente quando estão desligados, devido à pequena f. c. e. m. do motor. Em (b), a velocidade média, as taxas de crescimento e decrescimento da corrente são sensivelmente iguais, ao passo que em (c), a alta velocidade, o crescimento é lento e o decrescimento rápido porque, neste momento, a f. c. e. m., do motor é vizinha da tensão de alimentação. As áreas mais escuras indicam os períodos em que a alimentação fornece corrente

Quando se volta a ligar T_2, a armadura esquerda de C_1 atinge o potencial positivo da rede, ficando a armadura direita ao dobro deste potencial. O tiristor T_1 fica assim com o cátodo positivo em relação ao ânodo deixando, portanto, de conduzir. A corrente do motor atravessa agora o tiristor T_2 e o condensador C_1, levando o potencial da armadura direita do condensador a cair linearmente até ao potencial negativo da alimentação. A corrente do motor circula então através do díodo D_1 em vez de ser fornecida pela alimentação e o tiristor T_2 deixa de conduzir devido à ausência de corrente de comando. O circuito está agora preparado para T_1 ser de novo ligado.

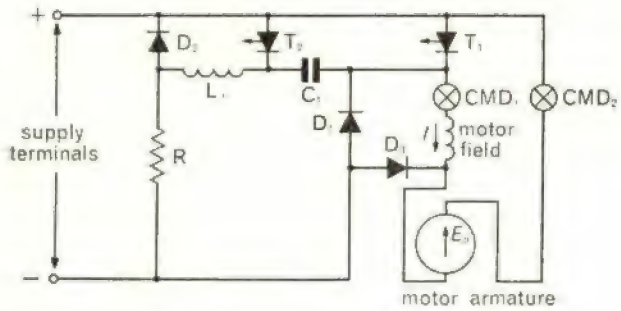


Fig. 3 — Circuito básico de recuperação (patenteado). As ligações ao induzido estão invertidas em relação à fig. 1

Recuperação — Obtém-se o circuito para a recuperação trocando a polaridade do induzido em relação ao indutor, juntando o díodo D_3 e alterando as ligações da maneira representada na fig. 3. Com as ligações feitas deste modo, o tiristor T_1 está ligado. O motor está assim em curto-circuito através do dispositivo de medida de corrente CMD_2, tiristor T_1 e dispositivo de medida de corrente CMD_1 e a corrente cresce a uma taxa determinada pela constante de tempo do circuito. Como a constante de tempo é pequena, a manter-se esta situação em breve a corrente atingia valores excessivos mas o dispositivo CMD_1 liga o tiristor T_2 e assim desliga o tiristor T_1, como já se explicou. A indutância da máquina mantém a circulação de corrente através de CMD_2 e da alimentação, do díodo D_1 e de CMD_1. Deste modo é devolvido à alimentação um impulso de corrente.

Se a velocidade do motor é baixa, de modo que mesmo com a corrente máxima a. f. e. m. dinâmica da máquina seja inferior à tensão de alimentação, o impulso de corrente desaparece ràpidamente. Quando um dado máximo é detectado por CMD_2, o tiristor T_1 é de novo ligado e o ciclo de fenómenos repete-se.

Se a velocidade do motor é elevada de modo que, com a corrente máxima, a f. e. m. dinâmica da máquina exceda a tensão de alimentação, então a corrente continua a crescer, embora a taxa reduzida. Para evitar isto, instala-se o díodo D_3. O excesso de corrente do induzido que passa por D_3 aumenta o binário de travagem e, para evitar um desenvolvimento excessivo do binário, a corrente do induzido é regulada pelo dispositivo CMD_2 de modo a reduzir a corrente pedida por CMD_1. Como a corrente em CMD_1 é, nestas condições, ùnicamente a corrente de excitação, isto tem por efeito enfraquecer a excitação e assim reduzir a f. e. m. dinâmica e com ela a corrente. Deste modo o binário de travagem pode ser mantido constante.

Modificações impostas pela rede de alimentação

Filtro de alimentação — O circuito descrito anteriormente só é eficaz se a alimentação tiver uma impedância baixa (por ex. uma bateria). Um sistema de tracção tem uma impedância elevada, o que obriga ao uso de um circuito-filtro compreendendo uma bobina de choque L_2 e um condensador C_2 (fig. 4). Este circuito reduz a ondulação da tensão de alimentação e mantém uma impedância conveniente para a alimentação vista dos terminais do circuito de utilização.

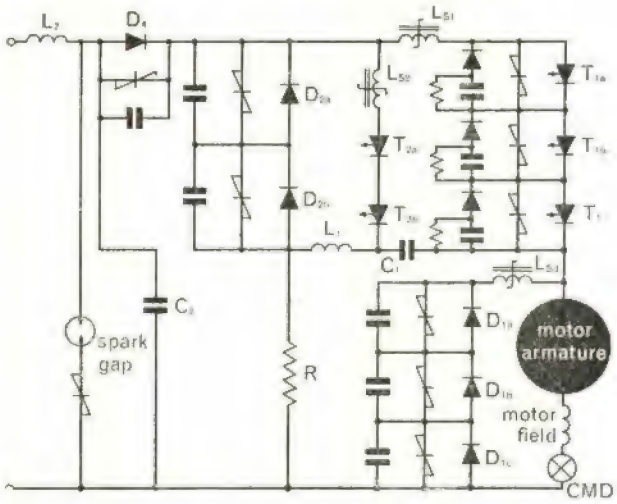


Fig. 4 — Uma realização prática do circuito básico da fig. 1, incorporando um filtro para sobretensões da rede e protecção contra sobrecargas internas

Protecção contra sobretensões — Nos sistemas de tracção aparecem sobretensões resultantes das manobras de comutação nos veículos. Num sistema típico de 600 V, detectaram-se sobretensões da ordem dos 4500 V. O custo dum equipamento em que se usassem tiristores capazes de suportar 7,5 vezes a tensão nominal tornar-se-ia proibitivo. Por isso tem que se usar uma protecção contra a entrada dessas sobretensões no circuito dos tiristores. Esta protecção é dada pelo disruptor (spark gap) e pelas resistências não lineares que se vêem na fig. 4. O arco está preparado para acender com uma tensão tripla da tensão nominal de alimentação e a Metrosil é capaz de absorver a corrente resultante sem que a tensão aos seus terminais exceda duas vezes a tensão de alimentação. À Metrosil está ligado um relé que abre as protecções sempre que o arco acende.

Problemas surgidos durante a execução do projecto

A tensão de serviço prevista e a reduzida gama de tiristores disponível, obrigou ao uso de tiristores (e díodos) em série. A ligação em série destes dispositivos e a velocidade a que se faz a passagem de «ligado» para «desligado» trouxeram novos problemas.

Taxa de crescimento da corrente — Embora os tiristores possam suportar correntes elevadas, no instante de ligação só há condução na região da grelha e para que o dispositivo não se danifique terá de decorrer um certo tempo até que ele possa ser atravessado pela corrente total. Para limitar o crescimento da corrente utilizaram-se as bobinas de choque saturadas L_{s1} e L_{s3}.

Tensão directa nos tiristores durante a ligação — Quando se liga um tiristor, decorre um certo tempo entre a chegada do impulso que estabelece a ligação e a queda a zero da tensão anódica. Este tempo não é o mesmo para todos os tiristores. Com os tiristores ligados em série, esta diferença nos tempos de entrada em serviço resultaria num acréscimo da tensão através do tiristor mais lento que, por fim, teria de suportar a tensão total. Para evitar avarias nestas condições, liga-se uma resistência não linear Metrosil em paralelo com cada tiristor da cadeia T_1, sendo os seus valores escolhidos de modo que seja impossível a corrente através da bobina de choque saturada L_{s1} e da Metrosil atingir valores suficientemente elevados para que a tensão aos terminais da Metrosil exceda a tensão admissível no tiristor.

A cadeia de tiristores T_2 tem uma função menos árdua que a cadeia T_1 e além disso há tiristores cujas propriedades lhes permitem suportar sobrecargas sem estarem associados a outros componentes.

Tensão inversa nos tiristores devido à concentração de buracos — Quando se desliga o tiristor T_1 passa, durante um certo tempo, uma corrente inversa. A amplitude e duração desta corrente dependem da corrente directa que passava antes de se desligar o tiristor e da rapidez com que esta corrente se anula. Uma característica da corrente inversa é o seu súbito desaparecimento, o que dá lugar a regimes livres de tensões devidos à indutância do circuito.

As resistências não lineares Metrosil ligadas em paralelo com os tiristores na cadeia T_1, absorvem esta corrente numa grande parte mas são necessários componentes absorventes adicionais para garantirem que não aparece nenhuma tensão inversa excessiva aos terminais dos tiristores. Para isso monta-se em paralelo com cada tiristor T_1 um condensador em série com um díodo. Em paralelo com cada condensador está uma resistência através da qual se faz a sua descarga (fig. 4). Os díodos são necessários para evitar que os condensadores se carreguem com uma tensão directa e depois descarreguem sobre os tiristores quando estes passam a conduzir. Estas descargas reduziriam a vida dos tiristores.

No caso dos tiristores T_2, a condução cessa devido à falta de corrente de comando e não devido à inversão da tensão nos tiristores. Deste modo não há problemas com a corrente inversa.

Tensão inversa nos díodos devido à concentração de buracos — Tal como os tiristores, também os díodos são percorridos por uma corrente inversa quando são bruscamente polarizados inversamente depois de terem estado a conduzir. A corrente nos díodos D_1 decresce ràpidamente quando cessa a condução e por isso podem passar grandes correntes inversas. Reduz-se a amplitude da corrente inversa ligando uma pequena bobina de choque saturada em série com os díodos, sendo a restante corrente absorvida pelas Metrosil e pelos condensadores ligados em paralelo com cada díodo.

A corrente nos díodos D_2 cai relativamente devagar devido à bobina de choque L_1. A corrente inversa é pequena e uma Metrosil e um condensador em paralelo com cada díodo constituem protecção adequada:

Função de D_4 — Devido à presença da bobina de choque saturada L_{s3} em série com o díodo D_1 a corrente do motor não pode passar do condensador C_1 para o díodo D_1 assim que a tensão do condensador iguala a tensão de alimentação. Por isso a tensão no condensador ultrapassa a tensão de alimentação, com a ajuda da bobina de choque L_{s2} cuja energia tem que ser absorvida antes que a corrente no condensador C_1 e no tiristor T_2 se anule. Se não se incluisse o díodo D_4 no circuito, o condensador C_1 oscilaria com a bobina C_1 através do díodo D_2 e da alimentação e a sua tensão desceria a um valor tanto abaixo da tensão de alimentação quanto anteriormente estava acima.

A corrente inversa em D_4 é muito pequena bastando, portanto, uma Metrosil e um condensador para dar protecção adequada contra os efeitos da inversão da tensão.

Repartição da tensão contínua entre os tiristores e os díodos — Em todos os paralelos de tiristores e díodos, excepto T_2, as Metrosil asseguram a repartição da tensão contínua. As Metrosil são aplicadas neste circuito porque a tensão nominal de alimentação é muito inferior às tensões de pico para que o circuito está projectado. Se as sobretensões fossem menores, a constante dissipação de energia tornaria o uso das Metrosil impraticável.

(Traduzido de *J. Beasley* e *G. White* «Controlling a d.c. traction motor with thyristors», «AEI. Engineering», vol. 6, n.º 2, Março-Abril 1966)

Resumos dos artigos publicados na Técnica n.º 358

Ano XLI — Maio 1966

Gouvêa Portela — CDU 531.395:518.5

O problema linear

Técnica No. 358 — XLI — 5. 1966, pág. 425-434.

O método proposto tem interesse quando as forças externas actuando no sistema mecânico, variam aleatòriamente, as ligações são descritas por funções não-lineares e discontínuas e finalmente, o objectivo do estudo é a detecção de acontecimentos cuja probabilidade é por vezes bastante pequena.

Ressurreição Neto — C.D.U. 550.837:624.15

Prospecção eléctrica dos terrenos de fundação. Possibilidades e limitações

Técnica No. 358 — XLI — 5. 1966 pág. 445-459.

Para satisfazer as contínuas exigências resultantes da crescente necessidade de transmitir ao solo esforços cada vez mais elevados, como consequência da progressiva grandiosidade das obras e empreendimentos de engenharia civil, torna-se indispensável utilizar os mais expeditos e evoluídos métodos de prospecção para que na resolução de quaisquer problemas de fundações possam ser escolhidas e adoptadas as soluções mais convenientes.
O presente trabalho foi escrito para engenheiros civis e constitui uma tentativa no sentido de se evidenciarem as possibilidades e limitações do método da resistividade eléctrica, tendo em vista a sua divulgação e utilização nos domínios da prospecção geotécnica.
Os princípios básicos do método, a sua mais conveniente utilização e alguns exemplos de aplicação prática constituem o principal conteúdo da presente publicação.

Domingos Moura — CDU 621.313.13.017.71

O aquecimento dos motores eléctricos utilizados em regime variável

Técnica No. 358 — XLI — 5. 1966, pág. 435-444.

O artigo começa por recordar a forma da função θ (t) num motor eléctrico que trabalha em regime variável e depois discute a validade do método do «valor eficaz».
Apresenta um método gráfico para o cálculo da energia de perdas durante o regime variável e nota que as perdas durante o arranque podem falsear a estimativa do acréscimo da temperatura.

Synopsis of articles published in «Técnica» nº 358

XLI — May 1966

Ressurreição Neto UDC 550.837 : 624.15

Resistivity surveying of foundation grounds

Técnica No. 358 — XL — 5. 1966 pp 445 to 459.

In order to satisfy the need to transmit ever larger forces to the soils due to the increasing magnitude of Civil Engineering structures, it is indispensable to resort to the most rapid and evolved exploration methods so as to make possible the study and adoption of the best solution for every foundation problem.
The present paper was written for civil engineers and is an attempt to stress the possibilities and limitations of resistivity survey methods, with a view to making then more widely known and to extending their application to geotechnical exploration.
The basic principles of resistivity methods, their most adequate utilization and some instances of practical application are the main item of the present paper.

Gouvêa Portela UDC 531.395:518.5

The non-linear problem

Técnica No. 358 — XLI — 5. 1966 pp. 425 to 434.

The method proposed is of interest when the external forces acting on the mechanical system are changing randomly, the bounds are described by discontinuous non-linear functions and finally, the aim of the study is the detection of occurances the probability of which is sometimes quite small.

Domingos Moura 621.313.13.017.71

Heating of electrical motors running at non-continuous rating

Técnica No. 358 — XLI — 4. 1966 pp. 435 to 444.

This paper reminds the shape of the function θ (t) in an electrical motor running at non-continuous rating, and then examines the validity of the «r.m.s.value» method.
The paper presents a graphical method for the computation of the energy losses during a variable cycle. It also notes that the losses during the starting time can distort the evaluation of the temperature rise.

BIBLIOTECA
FICHEIRO

Classificadores responsáveis:

Coias e Silva, Francisco Deslandes, João Caraça, Pinto Ferreira

---

Recortar as indicações bibliográficas que formam uma ficha e estão encimadas por CDU (Classificação Decimal Universal).

Colar cada referência num pequeno rectângulo de cartolina de 75 × 125 mm.

Ordenar pelos índices decimais, *começando da esquerda para a direita,* independentemente do número de algarismos que o índice contiver, e respeitando a seguinte regra de arrumação dos sinais auxiliares:

+ / n.os simples : [ ] = (01/09) (1/9) (=) " "A/Z — .0 .00

Consultar, em casos duvidosos, a exemplificação inserida na «Técnica» n.º 218 e seguintes, ou recorrer à Biblioteca da A. E. I. S. T.

Notar que a inserção das fichas nesta publicação respeita a ordem correcta, no intuito de a esclarecer o mais possível.

A comodidade de possuir no próprio local de trabalho um arquivo ordenado e de fácil consulta sobre assuntos que se sabe onde existem, é uma das evidentes vantagens de um ficheiro classificado segundo a CDU.

Os assuntos de que estas fichas são referência ficam patentes à consulta a partir desta data.

BIBLIOGRAFIA

C. D U. 517.3 + 512.94/99

Advanced calculus and vector field theory

Kathleen M. Urwin

Pergamon Press — Oxford, 1966

Obra escrita num estilo simples mas suficientemente rigoroso, destinada a estudantes de engenharia.

No nosso meio ela é geralmente acessível aos alunos do segundo ano (Cálculo Infinitesimal). A primeira metade poderá constituir um precioso apoio às matérias do curso e a segunda cobrirá satisfatòriamente a actual deficiência existente em relação ao cálculo vectorial diferencial (teoria dos campos de vectores), de uso diário na Física.

O último capítulo do livro trata precisamente de algumas aplicações da teoria dos campos de vectores na Física (Hidrodinâmica, campos electromagnéticos e gravitacional).

Em coerência com a intenção pedagógica da obra, dão-se no fim de cada parágrafo e no fim dos capítulos problemas criteriosamente escolhidos, alguns dos quais saídos nos exames da Universidade de Londres. Em apêndice vêm as respectivas soluções.

Índice das matérias: Introdução. Funções de algumas variáveis independentes. Integrais de linha. Integrais múltiplos. Integrais de superfície. Teoria dos campos de vectores (1). Teoria dos campos de vectores (2). Aplicação da teoria dos campos de vectores.

A. F. M.

C. D. U. 621-23 (05)

Journal of Mechanisms

Editor: Prof. F. R. E. Crossley

Pergamon Press, Oxford

Com o número referente à Primavera de 1966 iniciou-se a publicação desta revista internacional, destinada a preencher uma lacuna no panorama editorial de língua inglesa, onde se fazia sentir a falta de um periódico dedicado em exclusivo aos mecanismos.

A revista visará a «disseminação da teoria científica e dos conhecimentos práticos de engenharia dos mecanismos, incluindo a análise e sínteses cinemáticas, cinetoestáticas e dinâmicas de sistemas articulados e cames; engrenagens, correias e correntes, seu fabrico, funcionamento e vibrações; «mecanismos hidráulicos de câmaras» e muitas outras formas de mecanismos».

O corpo editorial é integrado por alguns notáveis especialistas europeus, norte-americanos e australianos.

V. P.

C. D. U. 72.0

Arquitectura em transição

Constantinos A. Doxiadis

Arménio Amado, Editor, Sucessor

Ceira — Coimbra, 1965

Este curioso livro do arquitecto grego de renome mundial Constantinos A. Doxiadis desperta no leitor o maior interesse.

EMPRESA ELECTRO CERÂMICA

S. A. R. L.

FABRICANTE DE ISOLADORES PARA EQUIPAMENTO DE SUB-ESTAÇÕES TRANSFORMADORES E DE LINHAS DE TRANSPORTE DE ENERGIA EM ALTA TENSÃO

fabrica igualmente

- isoladores de baixa tensão
- pequena aparelhagem eléctrica em baquelite e porcelana
- tubo plástico "Polivolt" para protecção de condutores
- material em refractário especial para aparelhos de aquecimento

DANIEL VIDAS

SEDE L. BARÃO DE QUINTELA, 3-1.º LISBOA
FÁBRICA-GANDAL-VILA NOVA DE GAIA

EC 61·1

Apresentamos a primeira rotring 0,1

conforme NP 62 e DIN 15

em canetas de ponta tubular para tinta da china

O que era impossível até agora — nós conseguimo-lo!
Com a nova ponteira rotring 0,1 mm, oferecemos-lhe o traço mais fino que se consegue em canetas para tinta da china.

Assim, V. pode obter agora no sistema de desenho Variant e Rapidograph todas as larguras de traço da norma DIN 15 bem como a grande maioria das larguras da norma NP 62.
Tal como com as ponteiras de 0,2 a 1,2 mm, desenhe agora também de maneira limpa, leve e rápida com a largura precisa de 0,1 mm

rotring

RAPIDOGRAPH

CANETAS DE TINTA DA CHINA

à venda no comércio da especialidade

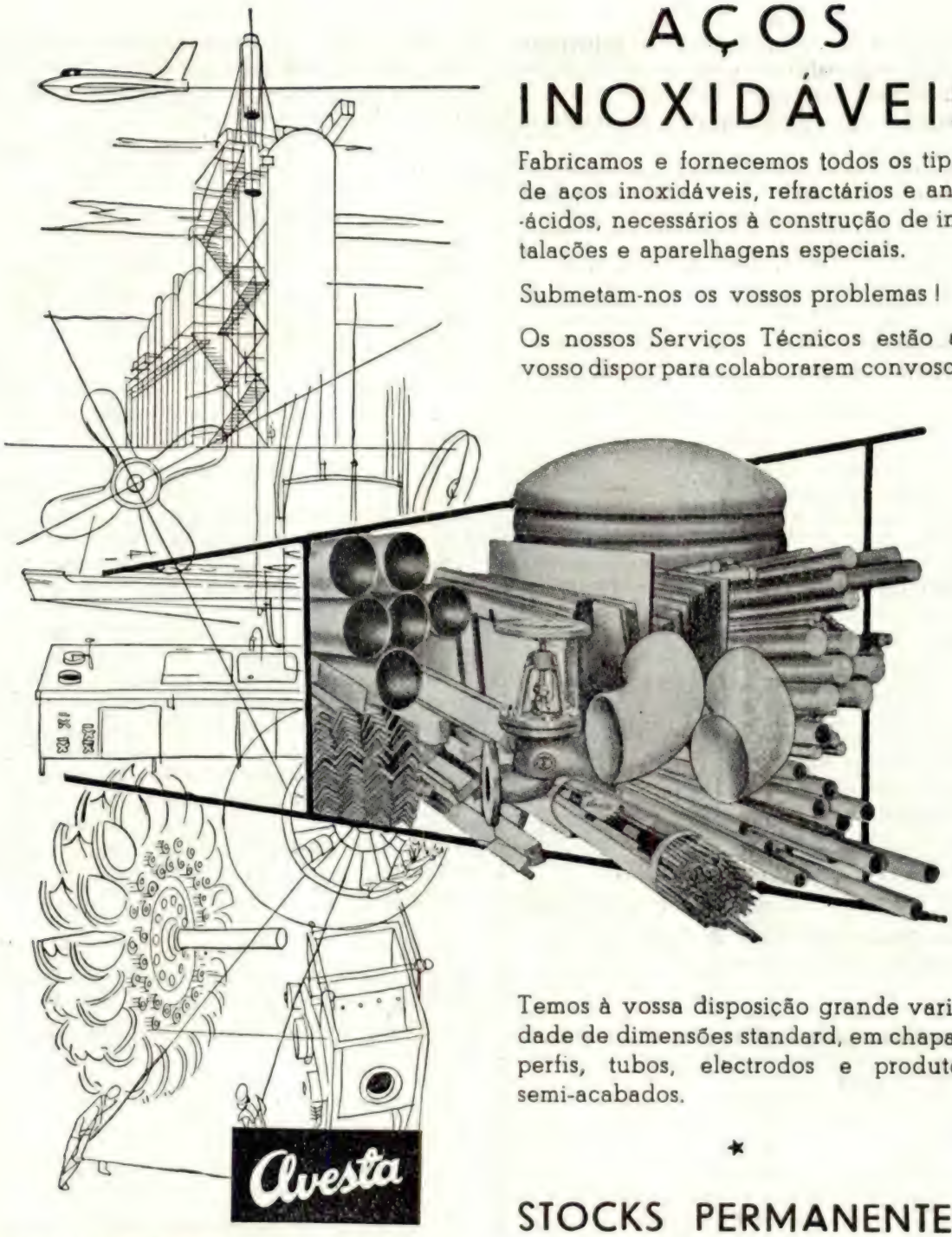
Representante — ARTUR WESTHEIMER, LDA. - LISBOA

AÇOS INOXIDÁVEIS

Fabricamos e fornecemos todos os tipos de aços inoxidáveis, refractários e anti-ácidos, necessários à construção de instalações e aparelhagens especiais.

Submetam-nos os vossos problemas!

Os nossos Serviços Técnicos estão ao vosso dispor para colaborarem convosco.



Temos à vossa disposição grande variedade de dimensões standard, em chapas, perfis, tubos, electrodos e produtos semi-acabados.

★

STOCKS PERMANENTES

AVESTA JERNVERKS AKTIEBOLAG
AVESTA — SUÉCIA

Representantes Exclusivos para Portugal e Ultramar:

A. JOHNSON & Co (PORTUGAL), L.DA

SEDE EM LISBOA:
Praça José Fontana, 11-1.º
Telef. 537015-537016-537017-537018

FILIAL NO PORTO:
R. Dr. António Granjo, 160/168
Telef. 54666

Com largueza de vistas, senso crítico e flagrante originalidade de conceitos, abre caminhos e afigura-se extraordinàriamente acessível a todas as pessoas cultas, mesmo as não iniciadas nas especialidades artísticas ou técnicas.

De referir a «equística», palavra por ele criada para expressar uma ciência de estabelecimentos humanos e ainda a «dinápole», ou cidade dinâmica, nova concepção de cidade nova cujo desenvolvimento permitirá, a todo o tempo e com a maior liberdade que se lhe criem novos centros e novas zonas periféricas.

Poderá aqui ou ali surpreender ou levar mesmo a discordância o que sempre sucede com o que não é «habitual», mas é inegàvelmente sério e grandemente útil.

O seu título, «Arquitectura em transição» é síntese insuficiente para traduzir tudo o que de teoria experimentada e exemplificada apresenta, com a originalidade e a largueza de vistas já referidas, a que se junta uma inteligente manifestação de fé e de mensagem profissional.

Escrito com entusiasmo paradoxalmente desapaixonado, «não é um compêndio, mas a afirmação de uma crença, não é uma colecção de estatísticas, mas o ponto de vista pessoal de um homem».

E esse ponto de vista, tão merecedor de aceitação, é ainda «um apelo a cada um de nós para erguer a sua voz por um habitat humano melhor».

Daí resulta francamente recomendável a toda a gente interessada e atenta aos problemas actuais da evolução da técnica e da arte. E, para alguns, será sem dúvida uma boa directriz.

Arq.º SÉRGIO GOMES

ARTIGOS DE REVISTAS

C. D. U. 378.966

El Instituto Químico de Sarriá — *P. Ferrer Pi.*

Ion, 7-965, vol. 25, n.º 288, pág. 340-357.

C. D. U. 517.54 : 665.5

De aanwendig van mathematische modellen bij de ontwikkeling van petroleum-en petrochemische processen — *G. F. Froment.*

Industrie Chimique Belge, 3-966, vol. T-31, n.º 3 pág. 231-240.

São formulados modelos matemáticos, para os casos seguintes da petroquímica: reactor tubular para o «cracking» da acetona, reactor catalítico do leito fixo para reacções fortemente isotérmicas e reactor em leito fluidizado.

Industrie Chimique Belge, 2-966, vol. T-31, n.º 2, pág. 121-130.

C. D. U. 535.33.004.14

Les méthodes de la spectrométrie de masse appliquées à la determination de propriétés des ions, radicaux et molécules — *P. Natalis.*

Industrie Chimique Belge, 2-966, vol. T-31, n.º 2, pág. 121-130.

A abundância de iões de determinada espécie produzidos por impacto electrónico num espectómetro de massa, aumenta com a energia dos electrões de bombardeamento num domínio de cerca de 20 a 50V acima do limiar da curva de ionização.

Usando vários métodos, de que se referem os principais, o exame da parte inicial das curvas de ionização permite determinar o mínimo de energia necessária para formar um dado ião (potencial de aparição). Esta energia pode ser tratada como um calor de reacção e, combinada com outros dados termoquímicos, torna possível o cálculo do calor de formação do ião. Os dados de potências da aparição podem ser igualmente utilizados na determinação de calores de radicais, de energias de ligação e, de afinidades elctrónicas e protónicas. Contudo, devem ser feitas reservas devido à possibilidade de excesso da energia nos produtos das reacções iónicas.

C. D. U. 535.336.2 : 547.94

Interpretation des spectres de masse et applications a la determination de structure d'alcaloides — *M. Kaisin.*

Industrie Chimique Belge, 5-964, vol. 29, n.º 5, pág. 451-460.

O número dos produtos naturais estudados por espectrometria de massa, aumentou consideràvelmente desde há alguns anos. Simultâneamente os processos operatórios e os aparelhos foram aperfeiçoados e os conhecimentos dos processos de fragmentação refinou-se ao ponto de fazer do espectómetro de massa um instrumento indispensável na química estrutural.

As possibilidades deste método são ilustradas por aplicações no domínio dos alcaloides: determinação de pureza, da massa molecular e em casos favoráveis da fórmula global e de estrutura plana em amostras de ordem de 0,1 mg.

C. D. U. 539.2 : 547 : 541.124

Le role des complexes Electro-Donneurs-Accepteurs (EDA) dans la chimie organique — *G. Balogh.*

Industrie Chimique Belge 2-966, vol. T-31, n.º 2, pág. 142-152.

Os complexos EDA podem intervir no mecanismo das secções orgânicas de diversas maneiras:

— podem ser intermediários nas reacções entre dadores e receptores de electrões;

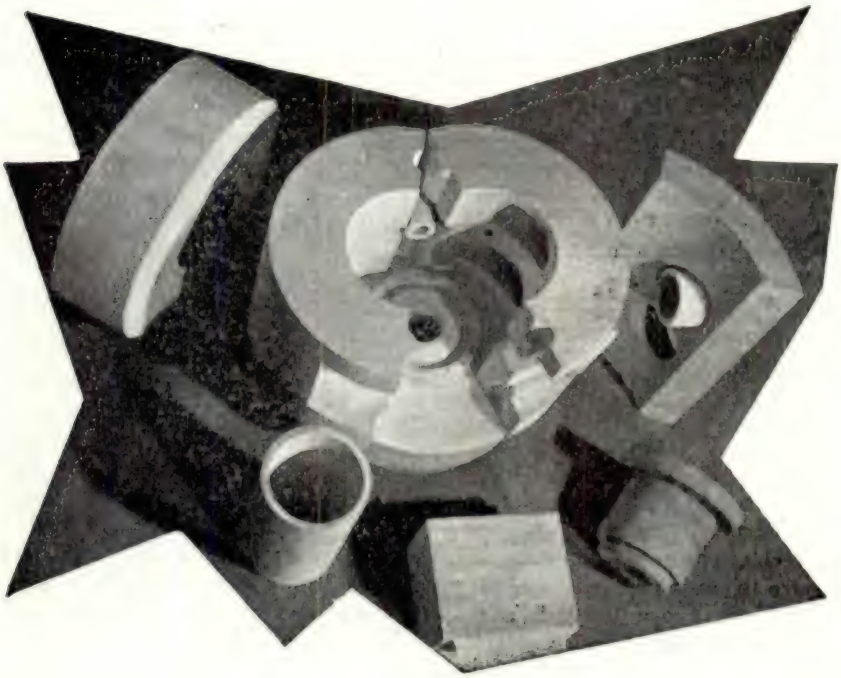
— podem intervir no estado intermediário de reacção provocando uma aceleração de velocidade;

— a sua formação é necessária em certas reacções fotoquímicas;

— podem ser a base do início da polimerização do N-vinil carbazol e do 1,1 dietoxietileno por receptores de electrões assim como a base da copolimerização alternada de 2,4,6-trinitoestireno com menómeros dadores de electrões, sendo neste caso a alternância na cadeia devido à formação de complexos entre os monómeros anteriormente à copolimerização.

a técnica moderna emprega

BETÕES REFRACTÁRIOS



à base dos cimentos

FONDU LAFARGE

e

SECAR 250

porque são

práticos
eficientes
económicos

REFRACTÁRIOS ATÉ 1800° C
REFRACTÁRIOS ISOLANTES ATÉ 1700° C

Os nossos serviços técnicos, especializados, estão à vossa inteira disposição para estudar, sem qualquer encargo da vossa parte, a adaptação dos BETÕES REFRACTÁRIOS a todos os vossos problemas

AGUIAR & MELLO, L.DA

P. do Município, 13-1.º — LISBOA — Tel. 32 11 51/2

C. D. U. 541.651 : 541.63 : 535.56

Investigation of new caromophores for the assignment of stereochemistry byoptical rotatory dispersion and circular dichroism — *P. Crabbé.*

Industrie Chimie Belge 2-966, vol. T-31, n.º 2, pág. 131-141.

Numerosas cromofases são activas quando se encontram numa ligação assimétrica. Discute-se o efeito Cotton observado para a transição $\pi - \pi^*$ de diversos sistemas aromáticos. Os produtos de condensação dos ácidos aminados, assim como os das aminas primárias e secundárias como a dimedona conduz uma amida viniloga dotada de um intenso efeito Cotton. Menciona-se enfim aa vantagens que apresenta a função oxima enquanto cromoproopticamente activo.

C. D. U. 545.3 : 545.83

Le dosage de traces par redissolution anodique sur goutte pendante de mercure — 1. Parte Tecnique — *G. Duyckaerts* e *J. Cosemans.*

Industrie Chimie Belge 3-966, vol. T-31, n.º 3, pág. 241-247.

São descritos os diferentes métodos de análise por «anodic stripping» em electrodo gotejante de mercúrio Particularmente mostra-se tendo por base considerações técnicas quais os factores experimentais que determinam a altura do pico de redissolução; estes factores são: a concentração do ião em solução, a superfície da gota de mercúrio, a velocidade de agitação durante a electrólise e a duração da electrólise.

C. D. U. 545.3 : 545.83

Méthode de dosage de traces par redissolution anodique sur goute pendante de mecure — 2. Resultats expérimentaux — *G. Duyckaerts* e *J. Cosemans.*

Industrie Chimie Belge 4-966, vol. T 31, n.º 4, pág. 333-345

Esta segunda parte compreende a descrição do dispositivo experimental que preparamos para estudo de redissolução anódica (anodic stripping).

C. D. U. 545.844

La chromatographie sur couches minces — *G. A. Dardenne.*

Industrie Chimie Belge 4-966, vol. T-31, n.º 4, pág. 323-342.

Enunciam-se os princípios e as vantagens da cromatografia em camada fina, descrevendo-se largamente as técnicas experimentais. A última parte do trabalho é consagrada a técnicas especiais que permitem um certo numero de novas possibilidades.

C. D. U. 546.22 : 667

Le soufre dans la chimie des colorants — *R. Wizinger.*

Cahiers CIBA, 1965, n.º 5-6, pág. 25-3M

Indica a grande importância dos corantes com enxofre, tanto os sulfanados, como os indigosoles em que o enxofre aparece sob a forma de ester do ácido sulfano. Refere os problemas que ainda põem os corantes com enxofre e faz alusão ao problema de influência do enxofre na cor.

C. D. U. 546.22 (100)

Le soufre dans le monde

Cahiers CIBA, 1965, n.º 5-6, pág. 18-3M.

Refere os métodos de extracção do enxofre, sobretudo de minerais, e indica o grande consumo mundial do enxofre elementar e das pirites.

C. D. U. 546.22 «311/2»

Le Soufre — 40 siecles d'histoire du Soufre — *R. J. Forbes.*

Cahiers CIBA, 1965, n.º 5-6, pág. 2-17.

Este artigo, ilustrado com belas fotografias a cores refere-se à importância económica do enxofre e às suas aplicações, na indústria do fósforo e na indústria farmacêutica. Indica os métodos de extracção e refere a fusão e a sublimação do enxofre; nos métodos de produção modernos indica o processo Frasch e a dessulfuração do petróleo. Finalmente refere o emprego do enxofre no fabrico de pólvora, na vulcanização e na indústria do $SO_4 H_2$ e indica alguns novos compostos sintéticos orgânicos e inorgânicos com enxofre.

C. D. U. 547.52 : 541.62

Possibilités théoriques et pratiques de la clathration comme moyen de séparer les composés aromatiques — *J. Hanotier.*

Industrie Chimique Belge, 1/1966, T. 31, n.º 1, pág. 19-28.

Alguns complexos de coordenação do níquel são capazes de incluir selectivamente diversos compostos aromáticos na sua estrutura cristalina. Este fenómeno conhecido geralmente com o nome de «clatração» pode em primeira aproximação ser considerado como equilíbrio sólido-líquido.

Descrevem-se vários diagramas de equilíbrio que se comparam com os observados no caso de sistemas líquido-vapor.

Esta comparação mostra que a «clatração» permite separar còmodamente certos isómeros aromáticos que a destilação não permite destinguir.

A eficácia da «clatração» conduziu à introdução de processos susceptíveis de exploração industrial. O princípio destes processos e a sua tecnologia são apresentados neste artigo detalhadamente.

C. D. U. 621.316.93 : 621.31.048

Coordination de l'ésoiemenl dans les instalations à haute e moyenne tension — *Cristoffel M.*

Rév. Brown Boveri, 6-1964, vol. 51, n.º 6, pág. 341-345.

Recordam-se quais as tensões que podem aparecer nas redes e as formas usuais das tensões experimen-

CP
FE

COMPANHIA PORTUGUESA DE FORNOS ELÉCTRICOS

Capital 60 MIL CONTOS S A R L

Largo de S. Carlos, 4 Lisboa · 2

tais escolhidas para as simular. Princípios de coordenação do isolamento que hoje se aplicam para a protecção contra as sobretensões de origem atmosférica. Tendências actuais para baixar os níveis de isolamento. Uma escolha conveniente dos níveis de protecção e resistência ao choque permite tornar bastante fraca a possibilidade de haver perturbações.

C. D. U. 621.316.93

L'influence de tronçons de câbles sur les phénomènes de surtensions dans des systèmes de transmission à moyenne et haute tension — *Christoffel M.*
Revue Brown Boveri, 6-1964 vol. 51, n.º 6, pág. 369-376.

Estuda-se a propagação das sobretensões de origem atmosférica nos sistemas de transmissão formados por linhas aéreas e troços de cabos, e, dão-se directivas para realizar uma protecção eficaz de tais sistemas, bem como os resultados de um estudo sobre a protecção contra as sobretensões de transformadores ligados directamente à extremidade de cabos.

C. D. U. 621.316.933.4

Sur la disposition des parafoudres dans les postes électriques — *Kohler E.* e *J. Baumann.*
Revue Brown Boveri, 6-1964, vol. 51, n.º 6, pág. 363-368.

No que diz respeito à disposição dos pára-raios nos postes eléctricos, desempenham um papel importante a zona de protecção dos pára-raios, a distância mínima entre peças sob tensão e a massa, bem como a zona de perigo.

Dão-se indicações a este respeito, bem como sobre as diferentes maneiras de montagem destes aparelhos, que podem ser colocados verticalmente no solo, suspensos, ou ainda montados horizontalmente.

C. D. U. 621.316.933.4.027.2

Parafoudre à basse tension pour la protection des redresseurs au sèlicium ot des instalations à basse tension — *Caillard J. L.*
Revue Brown Boveri, 6-1964, vol. 51, n.º 6 pág. 386-387.

O pára-raios descrito foi concebido para a protecção, contra as sobretensões, dos rectificadores de silício. Deve ser ligado em paralelo com os díodos, e reforça assim a acção protectora dos pára-raios instalados à chegada das linhas que alimentam os transformadores. Convém também para proteger as redes de baixa tensão contra as sobretensões e satisfaz às mais severas prescrições das normas em vigor nos diversos países.

C. D. U. 621.316.933.4 : 621.314.21.052.34

Protection du point neutre des transformateurs — *Sarbach E.*
Revue Brown Boveri, 6-964, vol. 51, n.º 6, pág. 377 a 381.

Exigências a que os pára-raios de ponto neutro dos transformadores devem satisfazer e solicitações que devem suportar. Há aparelhos de tipo normal, de sopragem magnética que podem ser utilizados em muitos casos nesta aplicação, sendo dado o seu nível de protecção particularmente baixo. Construíu-se uma série de pára-raios para a protecção do ponto neutro para os casos especiais de solicitações elevadas.

C. D. U. 621.316.933.4-213.44

Protection des parafoudres contre les explosions — *Christener H.*
Revue Brown Boveri, 6-964, vol. n.º 6, pág. 382 a 385.

Actualmente os pára-raios estão providos de limitadores de pressão, que impedem uma explosão do isolador no caso de sobrecarga. A eficácia deste sistema de protecção é verificada por ensaios de tipo, no decorrer dos quais os pára-raios são submetidos a ensaios de pressão e diversos ensaios de curto-circuito. Recomendam-se ainda outras medidas de segurança para instalações interiores.

C. D. U. 621.74 : 620.179.1 : 536

Determinação do carbono equivalente pela curva de arrefecimento — *Jorge de Menezes e Vasconcelos.*
Fundição — Boletim A. P. F., n.º 9, 966, pág. 9.

Justifica-se a necessidade de um controlo de composição química de base que seja suficientemente rápido para ser efectivo e sugere-se a determinação do carbono equivalente a partir da curva de arrefecimento. Esboça-se o seu princípio teórico e indicam-se alguns aspectos da sua técnica operacional.

C. D. U. 621.745 : 536.5

A medida das temperaturas em fundição — *Georges Blanc.*
Fundição — Boletim A P. F , n.º 9, 966, pág. 13.

A presente tradução do trabalho do Dr. Georges Blanc, apresentado ao 1.º Congresso Nacional, foca a importância do conhecimento das temperaturas em fundição e analisa depois, sucessivamente, os seguintes aspectos do problema: processos de medida; pirómetros e sua utilização; análise térmica; controlo de qualidade de ferro fundido; medida contínua da temperatura no canal dos cubilotes.

C. D. U. 624.138

Soils stabilized with eletrofilter dust cements, building materials of great technical and economical efficiency and field of use these materials in construction — *I. Ionescu* e *M. Euculescu.*
Revista Constructiilor Si a Materialelor de Constructii.

Apresentam-se os resultados de pesquisas do laboratório e experiências semi-industriais sobre a estabilização de solos-cimento à base de poeira do electrofiltro.

Estes resultados e experiências mostram que podem obter-se bons resultados técnicos devido ao facto de os novos cimentos serem fornecidos a um preço

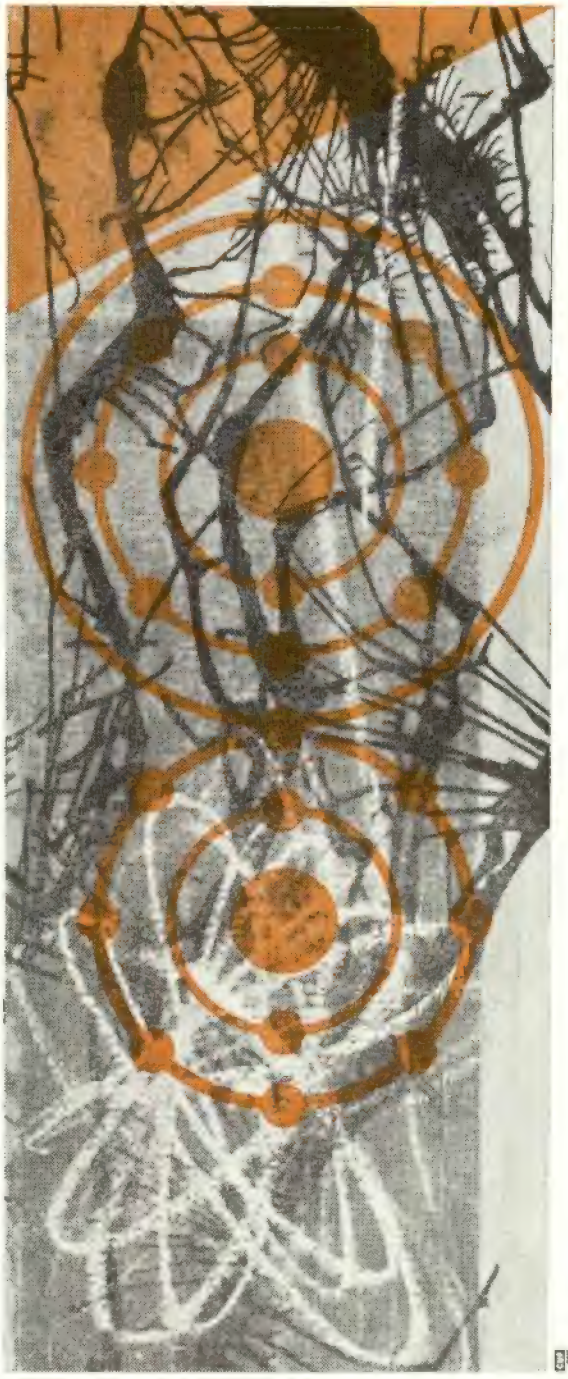
produtos para a indústria

ÁCIDO CLORÍDRICO ★
ÁCIDO FOSFÓRICO ★
ÁCIDO NÍTRICO ★
ÁCIDO SULFÚRICO ★
OLEUM SULFÚRICO ★

AMONÍACO ANIDRO ★
AMÓNIA ★

NITRATO DE AMONÍO FARA A INDÚSTRIA ★
SULFATO DE SÓDIO ANIDRO ★
SULFURETO DE CARBONO ★
UREIA PARA A INDÚSTRIA ★
SILICATO DE SÓDIO ★

CHUMBO ELECTROLÍTICO ★
COBRE ELECTROLÍTICO ★
GRANULADO FERROSO ★
SELÉNIO CINZENTO EM PÓ ★
CINZAS DE PIRITE PURIFICADAS ★



FABRICAMOS
produtos de qualidade, obedecendo a especificações bem definidas

UTILIZAMOS
meios de entrega eficientes; embalagens apropriadas, satisfazendo ensaios de controle

OFERECEMOS
assistência técnica para a realização mais conveniente da entrega, armazenagem e utilização dos produtos

COMPANHIA UNIÃO FABRIL • DIVISÃO DE PRODUTOS PARA A INDÚSTRIA

baixo, permitindo importantes economias às empresas executantes, e se contribui, além disso, para o aproveitamento deste subproduto industrial, a poeira de electrofiltro.

C. D. U. 624.15 : 624.131.21

Fondations profondes en milieu pulvérulent à diverses compacités — *Y. Tcheng.*

Annales de L'I. T. R. T. P., 3/4-966, 19.° ano, n.° 219-220, pág. 360.

Empreendeu-se uma série de ensaios de estacas na estação de Saint-Rémy-lès-Chevreuse, em meios arenosos de diversas compacidades, sendo as densidades secas, determinadas *in situ*, as seguintes:

1,58 — 1,60 — 173.

As estacas ensaiadas foram de 2 tipos:

1. Estacas cravadas estàticamente desde a superfície da areia até 7 m de profundidade.

2. Estacas moldadas em seguida cravadas estàticamente.

Os resultados foram os seguintes:

1. A resistência de ponta calculada em relação à unidade de secção recta, cresce a princípio com a penetração, e, a partir de cada valor desta, mantém-se constante.

2. A resistência de ponta assim definida é independente do diâmetro da estaca.

3. O atrito lateral, relativo à unidade de superfície lateral do fuste da estaca é pràticamente constante e independente do diâmetro, quando a penetração ultrapassa um certo valor.

C. D. U. 624.6

Le pont de Gladesville a Sydney — *P. Jensen.*

Annales de L'I.B.T.P, 3-4-966, 19.° ano, n.° 219-220, pág. 381-403.

A ponte de Gladesvile, terminada em 1964, atravessa o rio Paramatta, próximo da sua desembocadura no porto de Sydney, e não longe da outra grande ponte em arco construída em 1932. Graças aos macacos chatos Freyssinet, a segunda ponte de Sydney pôde ser construída em betão. A ponte comporta um arco encastrado composto de 4 arcos com um vão de 305 m, o que constitui o record do mundo de arcos em betão, e em cada margem, 4 vãos de acesso, com 30 m cada um. O comprimento total é de 580 m.

Cada arco, em caixões rectangulares ocos de 6 m de largura constituídos por aduelas prèfabricadas, foi montado progressivamente e simètricamente desde os encontros até à chave, sendo os 4 arcos executados sucessivamente, utilizando 4 vezes o cimbre.

A construção de um tal arco não teria sido possível sem o emprego do método de descimbragem por juntas activas imaginadas há 25 anos por Freyssinet.

O conjunto dos problemas técnicos era muito complexo: tratava-se, com efeito, de pôr em carga uma peça de 305 m de comprimento e de 6 m apenas de largura, cortada durante a manobra por duas juntas fazendo articulação. Durante esta manobra era necessário limitar os movimentos transversais das juntas, sob pena de se ver produzir, sem o poder prever uma flambagem do conjunto. Esta operação pode ser levada a bom termo graças à qualidade «souplesse» e precisão dos macacos chatos Freyssinet.

C. D. U. 66.001.6

Orientaciones actuales de la ingeniera quimica — *E. C. Novella.*

Ion, 7-1965, vol. 25, n.° 288, pág. 358-367.

C. D. U. 661.183 : 678.632 : 546.21 : 546.22 : 002.2

Echangeurs dans produits à partir des derivés oxygénés et sulfonés des hidro carbures aromatiques polynucléaires a noyaux isolés — *E. Tonca, C. Matasa.*

Industrie Chimique Belge, 3 966, T-31, n.° 3, pág. 225-230.

Este trabalho descreve a síntese e as características dum novo tipo de permutadores catiónicos, notáveis pelo seu preço de venda muito baixo, utilizando como matérias primas derivados oxigenados de hidrocarbometos aromáticos de núcleos isolados e resultantes da condensação térmica quando da destilação na fabricação do fenol. As resinas assim obtidas não diferem das resinas produzidas a partir do petróleo, pelo que se pode concluir que a substituição nas posições relativamente próximas do grupo OH fenólico não é uma condição necessária.

C. D. U. 665.3.58

Procesos de la industria petroquímica 1 — *Miguel Jiménez Tovar.*

Ion, 1-1964, vol. 14, n.° 270-272 pág. 15-27-125-132.

Apresenta-se um conjunto de notas breves sobre os processos em que assenta a Industria Petroquímica actual. Muitas destas notas incluem as condições a que se realizam as operações e os rendimentos das mesmas.

O artigo inclui os seguintes capítulos:

1 — Derivados dos hidrocarbonatos parafínicos

2 — Derivados do etileno

3 — Derivados do acetileno

4 — Derivados do propileno

5 — Derivados das olefinas e diolefinas de 4 e 5 carbonos

6 — Derivados do benzeno

7 — Derivados de homólogos do benzeno e de outros hidrocarbonatos aromáticos.

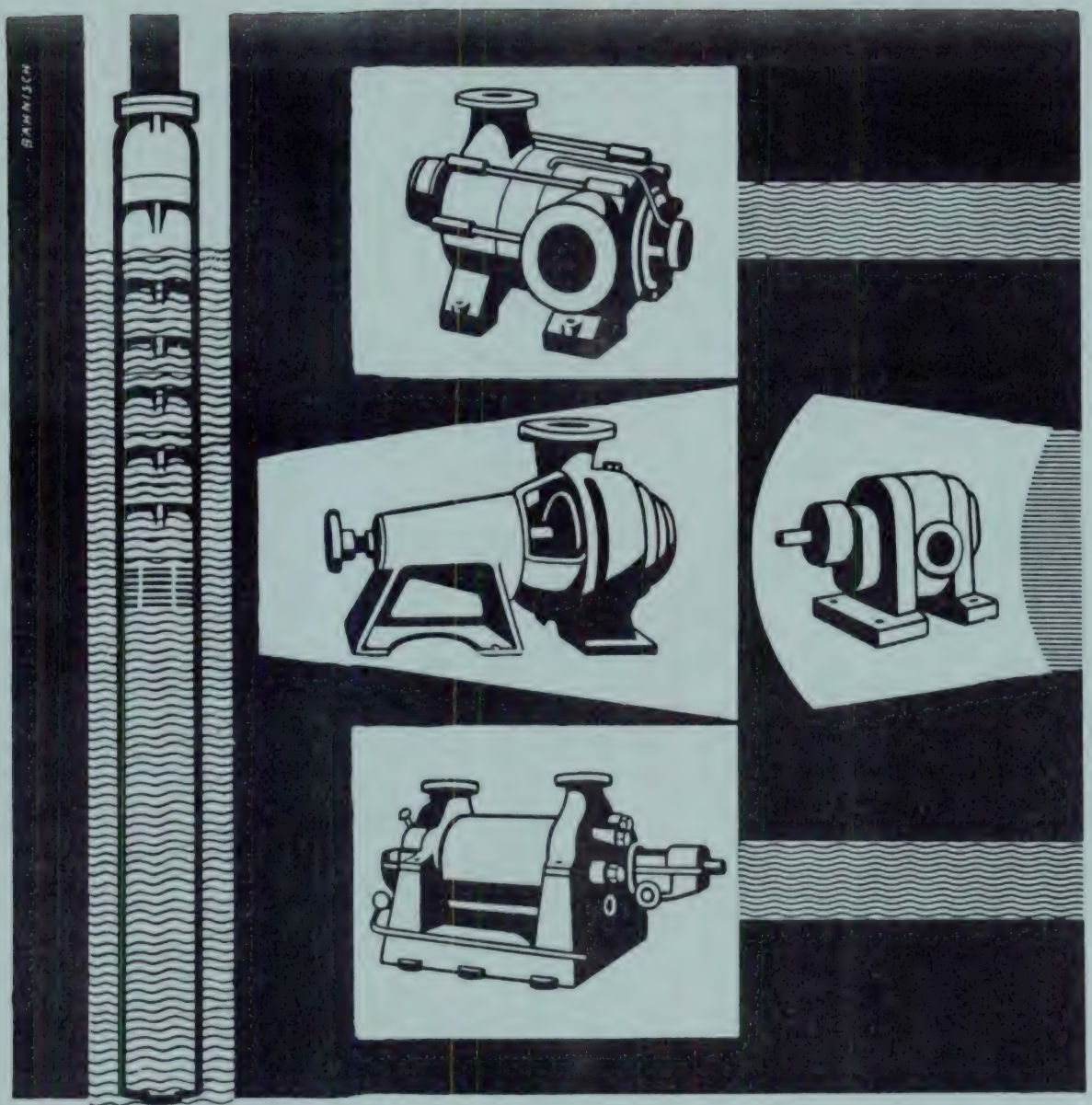
C. D. U. 665.5 : 338

Petroleum en petrochemie in de economische groei — *G. Peeters, R. Depovere, L. de Schrijver.*

Industrie Chimie Belge, 4/966, T. 31, n.° 4, pág. 346-352

Este artigo descreve as circunstâncias que estão na base do desenvolvimento da Petroquímica, indicando como a Petroquímica nasceu nos Estados Unidos; no que diz respeito à Bélgica dá-se uma atenção particular às realizações e projectos neste campo.

O artigo termina com algumas considerações sobre o futuro da petroquímica.



Bombas para todos os fins

Bombas e acessórios de bombas, das menores às maiores capacidades, para extracção de líquidos puros, contaminados, agressivos, viscosos, quentes ou frios, destinados a rega, drenagem, irrigação, para a agricultura, indústria mineira, construção naval, indústria química e outras indústrias, abastecimento de água para fins domésticos e muitas outras finalidades.

Dão-se informações:

TECHNOCOMMERZ GmbH

108, Berlim, Taubenstrasse 4-6

REPUBLICA DEMOCRÁTICA ALEMÃ

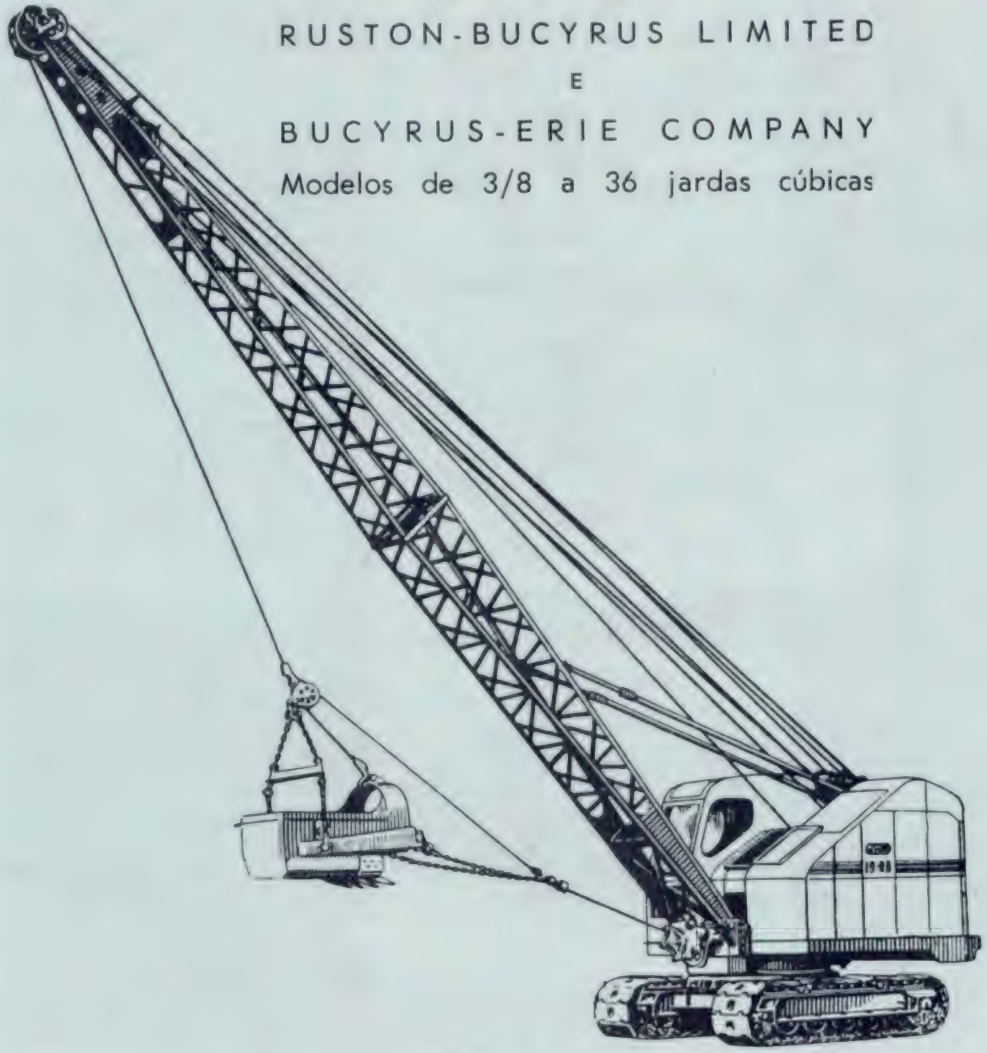
ESCAVADORAS

RUSTON-BUCYRUS LIMITED

E

BUCYRUS-ERIE COMPANY

Modelos de 3/8 a 36 jardas cúbicas



Escavadoras modelo 19 RB,

As escavadoras RUSTON-BUCYRUS e BUCYRUS-ERIE são as mais conhecidas mundialmente e as mais utilizadas em todo o território português

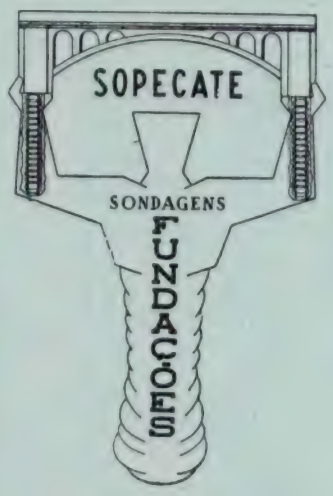
Stock permanente de peças sobresselentes ★ Oficina de reparações
Técnicos e mecânicos especializados ★ Ensino e treino de operadores

Representantes exclusivos para Portugal Continental e Angola

MONTEIRO GOMES, LIMITADA

RUA CASCAIS, 47 (ALCÂNTARA) ★ **LISBOA**

LISBOA LUANDA



SOPECATE

SONDAGENS
FUNDAÇÕES

Escritório — R. DO ARSENAL, 146, 2.º Esq., Dt.º e Fr.te

Estaleiro e Oficina — RUA PEREIRA HENRIQUES, 58

TELEFONES
- SERVIÇOS ADMINISTRATIVOS 34010
- SERVIÇOS TÉCNICOS 320208
- ESTALEIRO E OFICINAS 381238

LISBOA

SONDAGENS RÓDIO, L.DA

LISBOA

RUA DE S. BENTO, 644-3.º

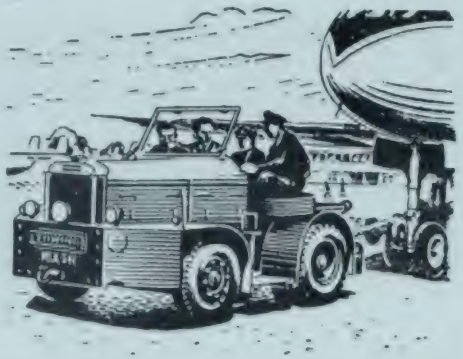
Telefones: 68 80 96/7/8 ✦ Telegramas: SETANSOL

RODIO

SONDAGENS GEOLÓGICAS
ESTUDOS GEOTÉCNICOS
ESTACAS GUNITA
CAPTAÇÃO DE ÁGUAS
CONGELAÇÃO DO TERRENO
IMPERMEABILIZAÇÃO DE OBRAS HIDRÁULICAS
CONSOLIDAÇÃO DE FUNDAÇÕES
ABAIXAMENTO DO LENÇOL DE ÁGUA

—//—

Engenheiro Consultor: **Walter Weyermann**



MERCURY

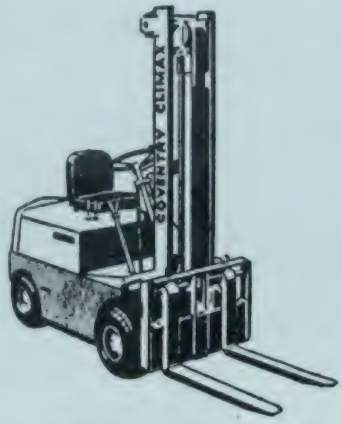
TRACTORES INDUSTRIAIS

Capacidades de reboque
até 300 Ton

COLES

GUINDASTES MÓVEIS

Capacidades até 100 Ton



Coventry Climax

EMPILHADORES

GAS ELÉCTRICOS DIESEL GASOLINA

Capacidades até 4 toneladas

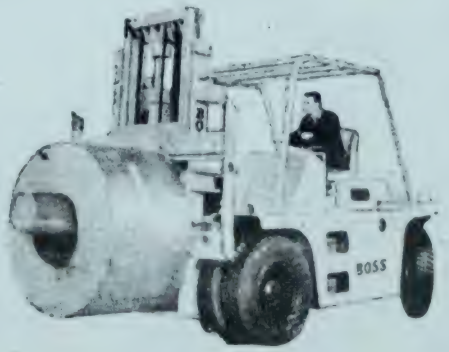
BOSS

EMPILHADORES

GÁS DIESEL GASOLINA

Capacidades até 40 Ton

GUEDES & ALMEIDA, LDA.
R. Áurea, 181-2.º — Tel. 32 78 45
LISBOA 2



LISTA CLASSIFICADA DE ANÚNCIOS

Neste número continua a «Técnica» a sua secção de publicidade — a *lista classificada de anúncios* — destinada a facilitar a procura por parte dos clientes.

Estas páginas amarelas ficam abertas aos nossos leitores, que nelas podem anunciar a sua firma e endereço, ao preço de 50$00 por número. Quanto aos nossos anunciantes, é com muito gosto que lhes concedemos grátis a inscrição na lista.

CONSTRUÇÃO CIVIL

CONSTRUTORES CIVIS

— **Construções Técnicas, Lda.**
P. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **CORUL — Construções e Reparações Urbanas, Lda.**
R. Conde Sabugosa, 4, 5.º esq.
Tel. 76 02 11 — Lisboa.

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12.

— **Soc. Const. Amadeu Gaudencio, Ld.ª**
R. Dr. Alexandre Braga, 4-A — Lisboa
Telef. 4 31 91 — 92 — 93.

— **Soc. de Pré-Fabricação e Obras Gerais Novobra**
Av. Estados Unidos da América, 100-5.º D
— Telef. 77 48 32 / 76 64 46 — Lisboa 5

ESCAVADORAS

— **Guedes & Almeida**
R. de S. Nicolau, 71-4.º — Tel. 2 50 80 — Lisboa.

— **S. T. E. T. — Soc. Técnica de Equipamentos e Tractores, Ld.ª**
Prior Velho — Sacavém — Tel. 2 51 00 01/4.

— **Monteiro Gomes, Ld.ª**
Rua Cascais, 47 (Alcântara).

FUNDAÇÕES

— **Construções Técnicas, Lda.**
Pr. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ld.ª**
Pr. da Figueira, 18, 3.º — Lisboa — Tel. 36 27 95.

— **Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações**
R. S. Pedro de Alcantara, 1 — Tel. 32 46 93 e 21 32 56 — Lisboa — Luanda — Lourenço Marques — Beira.

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12.

— **Johann Keller**
R. dos Bem Lembrados - Cascais — Tel. 28 01 46

— **Sondagens e Fundações, A. Cavaco, Lda.**
R. Rodrigo da Fonseca, 62-r/c — Lisboa 1
Tel. 55 38 73 — 5 95 62 — 73 35 45.

— **Sondagens Ródio**
Rua de S. Bento, 644-3.º — Lisboa
Tel. 68 80 96/7/8

— **Sopecate**
R. do Arsenal, 146, 2. — Lisboa.

IMPERMEABILIZAÇAO

— **Empresa de Produtos Asfálticos**
R. Filipe Folque, 10-1.º — Lisboa — Tel. 73 01 56.

INSTRUMENTOS DE PRECISÃO

— **Wild Portugal, Ld.ª**
Praça das Águas Livres, 8, s/l 6 — Lisboa 2 — Tel. 68 11 27.

ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO

— **ISOLA**
Av. António Augusto de Aguiar, 17, 2.º e 3.º esq.
Tel. — Lisboa.

— **SETH, Ld.ª**
R. Filipe Folque, 10-1.º — Lisboa — Tel. 73 01 56

MOBILIÁRIO

— **Fábrica Portugal**
R. Febo Moniz

SONDAGENS

— **Construções Técnicas, Lda.**
Pr. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Empresade Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ld.ª**
Praça da Figueira, 18- 3.º D. - Lisboa
Tel. 36 27 95.

— **Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações**
R. S. Pedro de Alcântara, 1 — Tel. 32 46 93 e 21 13 56 — Lisboa — Luanda — Lourenço Marques — Beira.

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12

— **Johann Keller**
R. dos Bem Lembrados - Cascais — Tel. 28 01 46

— **Sondagens e Fundações, A. Cavaco, Lda.**
R. Rodrigo da Fonseca, 62-r/c — Lisboa 1
Tel. 55 38 73 — 5 95 67 — 73 35 45.

— **Sondagens Ródio, Ld.ª**
Rua de S. Bento, 664-3.º — Lisboa
Tel. 68 80 96/7/8.

— **Sopecate**
R. do Arsenal, 176,-2.º — Lisboa.

CONSTRUÇÕES METALO-MECANICAS

CONSTRUTORES METALO-MECÂNICOS

— **Companhia União Fabril**
Av. 24 de Julho, 170 — Lisboa 2 — Tel. 67 04 21

— **Construções Metalo-mecânicas MAGUE, Ld.ª** — Alverca

— **DEMAG — Soc. Comercial Romar**
Tr. da Galé, 9 — Tel. 63 56 70 — Lisboa.

— **George Fischer, S. A.-Schaffhouse (Suíça)-Soc. Comercial Romar**
R. da Boavista, 81-1.º — Tel. 67 21 61 — Lisboa

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35.
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **LISNAVE**
Rocha do Conde de Óbidos — Lisboa

— **Sociedade Industrial Metalúrgica**
R. de S. Tiago, 1

EQUIPAMENTO ELECTRICO

— **A E G — Lusitana de Electricidade**
R. dos Fanqueiros, 12 — Tel. 36 62 01 — Lisboa.

— **ASEA**
Rua de Artilharia Um, 104-4.º Dt. — Lisboa — Tel. 68 90 17/8/9.
R. do Campo Alegre, 144, Porto — Tel. 6 21 06/9

— **Automática Eléctrica**
Av. Infante D. Henrique
Tel. 38 70 71 — Lisboa.

— **EFACEC**
— S. Mamede de Infesta.

— **Electrotécnicos Reunidos**
Avenida João XXI, 64 — Lisboa.

— **Fábrica de Condutores Eléctricos Diogo d'Ávila, Lda.**
Campo Pequeno, 21-1.º — Tel. P P C 76 61 94 — Lisboa.

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **Roberto Bosch — (Portugal), Lda.**
Av. António Augusto de Aguiar, 32 — Tel. 59291 — Lisboa.

— **Soc. de Elec. Brown Boveri**
R. Sá da Bandeira, 481-2.º — Tel. 2 34 11 — Porto

— **Sociedade Michäelis de Vasconcelos, Ld. — Oerlikon**
Av. Marquês de Tomar, 94 — Lisboa.
P. da Liberdade, 114 — Porto.

— **Standard Eléctrica**
Av. da Índia — Lisboa.

— **União Eléctrica Portuguesa**
R. Alexandre Herculano, 244 — Porto.
R. Rosa Araújo, 35 — Lisboa.

DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA

— **União Eléctrica Portuguesa**
R. Alexandre Herculano, 244 — Porto.
R. Rosa Araújo, 35 — Lisboa.

ELÉCTRODOS

— **Electro-Arco, Ld.ª**
R. Silva Carvalho, 239 — Lisboa — Tel. 68 36 49.
R. do Bolhão, 216 — Porto — Tel. 2 12 77.

INSTALAÇÕES

— **Isolux, Lda.**
R. Gonçalves Crespo, 33, 3.º — Lisboa
R. de Sá da Bandeira, 551, 4.º — Porto.

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35.
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **Roberto Bosch — (Portugal), Lda.**
Av. António Augusto de Aguiar, 32 — Tel. 59291 — Lisboa.

INSTRUMENTOS DE MEDIDA

— **Monterroso & C.ª, Ld.ª**
R. do Campo Alegre, 606-1.º
Telef. 6 48 95 — Porto

ISOLAMENTOS

— **Empresa Electro-Cerâmica, S.A.R.L.**
L. Barão de Quintela.

HOTEIS

— **Hotel dos Navegadores**
Monte Gordo — Algarve — Tel. 451.

REPARAÇÕES E CONSTRUÇÕES NAVAIS

LISNAVE
Rocha Conde de Óbidos — Lisboa

SOLDADURAS

— **Electro Arco**
R. Silva Carvalho, 239 — Lisboa
R. do Bolhão, 216 — Porto

TELECOMUNICAÇÕES

— **A E G Lusitana de Electricidade**
R. dos Fanqueiros, 12 — Tel. 36 62 01 — Lisboa

— **Automática Eléctrica**
Av. Infante D. Henrique
Tel. 38 70 71 — Lisboa

— **Empresa Técnica de Equipamentos Eléctricos, S.A.R.L.**
R. Rodrigo da Fonseca, 110, r/c — Lisboa — Tel. 68 60 72.
R. Sá da Bandeira, 766-1.º E — Porto — Tel. 2 48 18

— **Standard Eléctrica, S.A.R.L.**
Av. da Índia — Lisboa.

EQUIPAMENTO INDUSTRIAL

— **DEMAG — Soc. Comercial Romar**
Trav. da Galé, 9 — Tel. 63 56 70 — Lisboa.

— **S. T. E. T. — Soc. Técnica de Equipamentos e Tratores, S. A. R. L.**
Prior Velho—Sacavem—Tel. 251c001/4.

— **Frígido — Termoindústria Carrasqueiro & Teixeira, Lda.**
Av. 5 de Outubro, 177 — Lisboa.

BOMBAS

— **CIDEX — Comércio Internacional e Representações Industriais**
Av. Casal Ribeiro, 46-2.º-Tel. 73 53 07-Lisboa 1

— **E K M — Technocommerz GmbH**
108, Berlim, Taubenstrasse, 46.

— **Monterroso & C.ª, Lda.**
R. do Campo Alegre, 606-1.º
Telef. 6 48 95 — Porto

— **Vasco Pessoa, Lda.**
Rua da Boa Vista, 63 — Lisboa 2

CORRENTES

— **Auto Lusitania**
Av. da Liberdade, 73-79 — Lisboa.

— **Harker Summer**
L. Corpo Santo, 18 — Tel. 32 48 23 — Lisboa.

FUNDIÇÃO

— **George Fischer, S. A.-Schaffhous (Suíça)-Soc. Com. Romar.**
R. da Boavista, 81-1.º — Tel. 67 21 61 — Lisbo

MÁQUINAS-FERRAMENTAS

— **Soc. Portuguesa de Válvulas**
R. Academia de Ciências, 5 — Lisboa.
Tel. 3 17 10.

INDÚSTRIAS QUÍMICAS

— **Quimicor**
R. Sociedade Farmaceutica, 3 — Lisboa.

COLAS

— **Araldite**
— Ciba, Ld.ª

FELTROS

— **FANAFEL — Fábrica Nacional de Feltros Industriais**
Estrada de S. João — Ovar

LUBRIFICANTES

— **B. P.**
ESSO
— **Mobil Oil**

TÊXTEIS

— **FANAFEL — Fábrica Nacional de Feltros Industriais, Ld.ª**
Estrada de S. João — Ovar.

LIVROS TECNICOS

— **TÉCNICA**
Avenida Rovisco Pais — Lisboa
Tel. 77 54 49

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

AÇOS ESPECIAIS

— **A. Johnson & C.ª (Portugal), Ld.ª**
P. José Fontana, 11-1.º — Lisboa — Tel. 53 70 15/ /6/7/8.
R. Dr. António Granjo, 160/168-Porto-Tel. 5 46 69

— **Companhia Portuguesa de Trefilaria**
R. do Instituto Industrial, 18-1.º, Dt.º — Lisboa
Tel. 67 12 24/5.

— **Companhia Portuguesa de Fornos Electricos**
L. S. Carlos, 4-2.º

— **Heliaço**
R. S. Julião, 41-4.º — Tel. 36 78 17 — Lisboa.

BETÃO

— **Aguiar e Melo, L.da**
P. do Município, 13-1.º-Dt.º — Tel. 32 11 51/2 — Lisboa.

— **Companhia Portuguesa de Trefilaria**
R. do Instituto Industrial, 18-1.º, Dt.º — Lisboa
Tel. 67 12 24/5.
Lisboa 1

— **Heliaço**
R. S. Julião, 41-4.º — Tel. 36 78 17 — Lisboa.

— **Sociedade Portuguesa CAVAN**
R. de D. Estefânia, 94-A — Lisboa — Tel. 4 78 12 e 5 01 29.

CIMENTOS

— **Aguiar e Melo, L.da**
P. do Município, 13-1.º-Dt.º — Tel. 32 11 51/2 — Lisboa.

— **CIBRA — Cimentos Brancos**
Tv. do Corpo Santo, 15 — Lisboa — Tel. 32 04 64.
R. do Bonjardim, 205 — Porto — Tel. 2 57 79.

— **Empresa de Cimentos de Leiria**
R. Braamcamp, 7 — Lisboa — Tel. 5 91 61/66.

— **Secil**
R. do Comércio, 156—Lisboa 2 —Tel. 32 82 01/2/3

ARTIGOS DE ESCRITÓRIO

— **Rotring — Representante Artur Westheimer** — Lisboa.

Empresa de Sondagens e Fundações

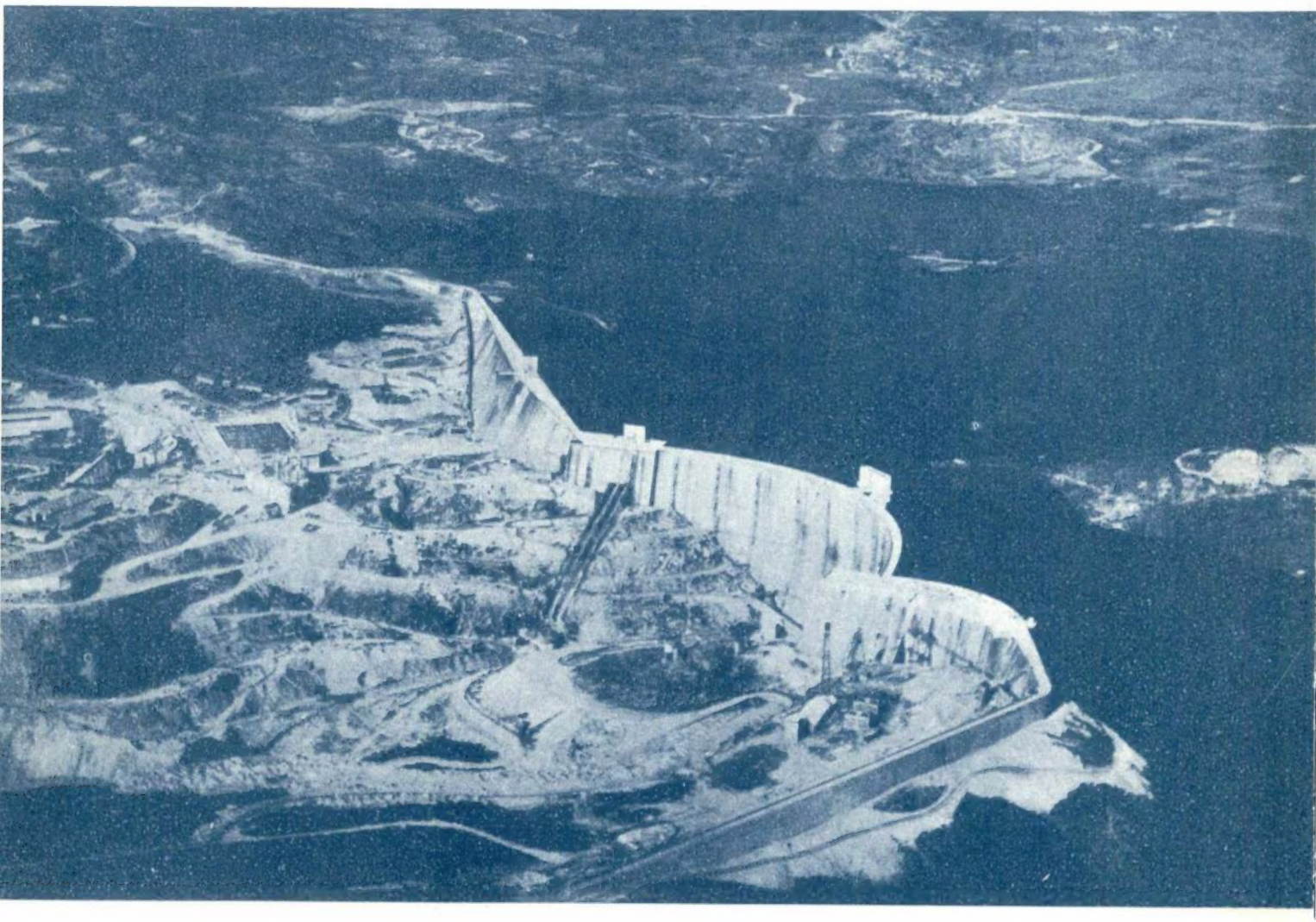
TEIXEIRA DUARTE, L.DA

PR. DA FIGUEIRA, 18. 3.º
TELEF. 36 27 95

LISBOA

Offset de
Armeia & Moreno, Lda.

BARRAGEM DE PIZÕES
HIDRO-ELÉCTRICA DO CÁVADO



A Barragem de Pizões (Alto Rabagão), recentemente inaugurada por Sua Excelência o Senhor Presidente da República, constitui mais uma notável obra de engenharia, fruto da iniciativa da Hidro-Eléctrica do Cávado. A Mobil Oil Portuguesa, sempre presente no reapetrechamento técnico e progresso económico de Portugal, orgulha-se de ter sido fornecedor exclusivo de combustíveis e lubrificantes dos empreiteiros da construção desta barragem

SOCIEDADE DE EMPREITADAS MONIZ DA MAIA & VAZ GUEDES, LDA. e SOC. DE EMPREITADAS E OBRAS PÚBLICAS-SEOP, associadas, nesta obra sob a designação MAGOP.

Mobil

O produto adequado para a técnica mais exigente

Mobil Oil Portuguesa